

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR LE GRADE

de Docteur ès-sciences physiques

par

FERNAND MARION

Licencié ès-Sciences physiques — Ingénieur E. N. S. I. C.

Attaché de recherches au C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du protoxyde de fer.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté. — Ferrites de la Famille des spinelles.

Soutenues le 4 Juillet 1955 devant la Commission d'Examen

Président.	M. R. CHEVALLIER
Examineurs	MM. M. LETORT
	R. FAIVRE
	J. AUBRY

F. MARION

Licencié es-sciences physiques — Ingénieur E. N. S. I. C.
Attaché de recherches au C. N. R. S.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU PROTOXYDE DE FER

Extrait de la DOCUMENTATION MÉTALLURGIQUE
N° 24 — Octobre - Novembre - Décembre 1955



2247

IMPRIMERIE DE LA LOIRE
16, Place Jean-Jaurès
SAINT-ÉTIENNE (Loire)

1956

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le grade de Docteur es-sciences physiques

par Fernand MARION

Licencié es-sciences physiques — Ingénieur E.N.S.I.C

Attaché de recherches au C.N.R.S.

Première thèse

Contribution à l'étude du protoxyde de fer

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Ferrites de la famille des spinelles

soutenues le 4 juillet 1955 devant la commission

d'examen

MM. R. CHEVALLIER, Président

M. LETORT

R. FAIVRE, Examineurs

J. AUBRY

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. URION
Assesseurs : M. REMY
Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT

Professeurs honoraires :

MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHBORN, CAPELLE.

Maitres de Conférences honoraires :

MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM. CORNUBERT	Chimie organique	MM. BIZETTE	Physique
LONGCHAMBON ..	Minéralogie	GUILLIEN	Physique
DE MALLENMANN	Physique	LEGRAS	Mathématiques
CHEVALLIER .. .	Physique	DUBOIS	Chimie
URION	Chimie biologique	WERNER	Botanique
DELSARTE	Analyse supérieure	BESSON	Chimie minérale
REMY	Zoologie	CHAPELLE	Physique
ROUBAULT	Géologie	COMOLET	Mécanique physique
LETORT	Chimie minérale	AUBRY	Chimie
DIEUDONNE	Mécanique rationnelle	FAIVRE	Physique de l'état métallique
GUERIN	Chimie industrielle	GIBERT	Physico-chimie industrielle
GAUTHIER	Mathématiques appliquées	DAVID	Chimie biologique
DODE	Chimie physique et Electrochimie	BOLFA	Minéralogie
VEILLET	Biologie animale	FRUHLING	Radio technique
ECHEVIN	Botanique	GAYET	Physiologie
WAHL	Chimie organique et industrielle	DELATTRE	Géochimie
BARRIOL	Chimie théorique	MANGENOT	Phytopathologie
SCHWARTZ	Calcul différentiel et intégral	NICLAUSE	Génie chimique
GOUDET	Electrotechnique	SERRE	Mécanique rationnelle
OLMER	Physique appliquée	LIONS	Calcul Différentiel et intégral
		AVIAS	Géologie

Secrétaire : M. LAPOINTE

A mes Parents

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A ma femme

Témoignage de profonde affection

A mon fils

A mon maître,

Monsieur le Professeur J. AUBRY

Hommage respectueux,

Contribution à l'étude du protoxyde de fer

par M. F. MARION

Licencié es-sciences physiques — Ingénieur E. N. S. I. C.
Attaché de recherches au C. N. R. S.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de M. le Professeur Aubry. Nous sommes heureux d'assurer notre maître de notre attachement très sincère et de notre reconnaissance la plus vive pour la générosité et la bienveillance avec lesquelles il nous a prodigué ses conseils dans toutes les disciplines.

M. le Professeur Chevallier a bien voulu nous recevoir dans son laboratoire pour faire des mesures de susceptibilité magnétique ; nous lui exprimons toute notre gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous prions M. le Professeur Letort, Directeur de l'E.N.S.I.C., de croire à toute notre reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a témoignée depuis notre entrée à l'Ecole.

Nous remercions bien vivement M. le Professeur Faivre de l'aide constante qu'il nous a si obligeamment accordée en nous permettant d'utiliser la technique des rayons X.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel nous a permis de poursuivre ces recherches.

Nous sommes reconnaissants à M. Allard, Directeur de l'I.R.S.I.D., d'avoir manifesté à notre égard une générosité et une confiance qui ont permis la publication du présent travail.

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de laboratoire, en particulier de MM. Turpin, Laplace et Monnier qui, par leurs conseils, nous ont rendu de grands services

SOMMAIRE

Le but de notre travail est la détermination de la surface qui représente le domaine d'équilibre du protoxyde de fer (Partie I).

Les variations de la composition chimique de l'oxyde ferreux préparé par l'intermédiaire d'une phase gazeuse oxydo-réductrice ainsi que les variations correspondantes de la densité, du paramètre cristallin, de la conductivité électrique et du point de fusion, ont été étudiées (Chapitre A).

Nous avons déterminé la composition du protoxyde de fer en équilibre avec le fer, préparé par réaction par voie solide (Chapitre B).

Les résultats précédemment obtenus au moyen de l'analyse chimique sont retrouvés et précisés par étude des variations de la conductivité électrique (Chapitre C).

Une confrontation de nos résultats avec ceux des travaux antérieurs termine cette étude (Chapitre D).

Dans la partie II, nous avons mis au point un dosage de fer sous ses 3 états qui permet l'analyse complète d'un mélange de fer et de ses oxydes.

Ce dosage s'applique en particulier aux éponges de fer de réduction directe et aux laitiers.

TABLE DES MATIERES

PARTIE I. — Protoxyde de fer

CHAPITRE A. — Protoxyde de fer préparé par l'intermédiaire d'une phase gazeuse oxydo-réductrice.

Introduction

I. Variations de la composition chimique

- 1) Le domaine est une surface
- 2) Conditions de préparation
- 3) Partie expérimentale
- 4) Résultats
- 5) Conclusions.

II. Variations de quelques propriétés physiques

- 1) Densités macroscopiques
- 2) Paramètres cristallins
- 3) Densités calculées
- 4) Conductivité électrique
- 5) Point de fusion

CHAPITRE B. — Protoxyde de fer préparé par voie solide

I. Composition de l'oxyde ferreux en équilibre avec le fer

- 1) Expériences
- 2) Discussion des résultats

II. Mécanisme de la réaction en tube scellé

- 1) Réaction par voie gazeuse
- 2) Réaction par voie solide

III. Conclusions

CHAPITRE C. — Détermination du domaine du protoxyde de fer par mesure de la conductivité électrique

- 1) Principe
- 2) Résultats
- 3) Evolution du protoxyde de fer durant la trempe

CHAPITRE D. — Discussion des résultats

- 1) Position du domaine
- 2) Existence de l'oxyde ferreux stoechiométrique
- 3) Comparaison avec les calculs de thermodynamique statistique
- 4) Modifications des schémas des réactions d'équilibre des oxydes de fer

CHAPITRE E. — Conclusions

Bibliographie

PARTIE II. — Dosage du fer sous ses 3 états ($\text{Fe}^0 - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$)

- 1) Critique des méthodes antérieures
- 2) Principe de la méthode
- 3) Vérification expérimentale
- 4) Application à l'éponge de fer
- 5) Application aux laitiers
- 6) Cas particuliers

Bibliographie

PARTIE I

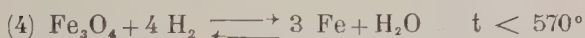
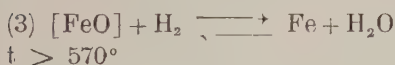
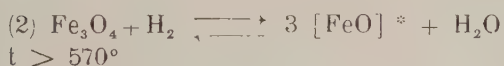
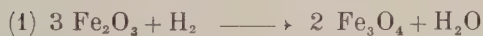
PROTOXYDE DE FER

CHAPITRE A

PROTOXYDE DE FER PREPARE PAR L'INTERMEDIAIRE
D'UNE PHASE GAZEUSE OXYDO-REDUCTRICE

INTRODUCTION

Les réactions des mélanges gazeux oxydo-réducteurs ($H_2 - H_2O$, $CO - CO_2$) avec des oxydes de fer suivant les équations théoriques suivantes :



La réaction (1) est pratiquement totale dans le sens de la formation de magnétite.

Les équilibres (2) et (3) ont lieu au-dessus de 570° tandis que l'équilibre (4) se produit au-dessous de cette température [1].

Les constantes des équilibres (2) (3) (4)

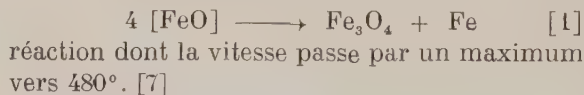
$$(K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \text{ et } K' = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}) \text{ ont été étudiées}$$

par de nombreux auteurs à la suite du travail fondamental de G. Chaudron [1], Eastman [2], Schenk [3], Emmet et Schultz [4], Chipman et Marshall [5], Darken et Gurry [6].

En présence de 2 phases solides à l'équilibre, ces constantes ne dépendent que de la température. La pression totale n'est pratiquement pas un facteur de l'équilibre car le nombre de molécules gazeuses reste inchangé durant les réactions.

La connaissance des fonctions $K = K(t)$ permet de construire le diagramme (composition gazeuse — température) qui définit les domaines de stabilité du fer, du protoxyde de fer et de la magnétite en présence d'une atmosphère oxydo-réductrice (figure n° 1).

L'oxyde ferreux n'est pas stable au-dessous de 570° . G. Chaudron a montré que la décomposition s'effectue suivant la réaction



La préparation du protoxyde de fer doit se faire au-dessus de 570° et doit être suivie d'une trempe brutale pour obtenir à température ordinaire un oxyde exempt des produits de décomposition.

L'expérience montre que le protoxyde de fer ainsi préparé subit des variations de composition chimique en phase homogène, qui se traduisent par la présence d'un excès d'oxygène par rapport à la formule théorique.

Cette variation de composition signalée par Schenck et Dingmann en 1928, a été étudiée plus récemment par Darken et Gurry [6] et par Benard [9] sur des protoxydes de fer préparés par l'intermédiaire d'une phase gazeuse.

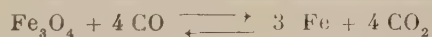
Les domaines de stabilité du protoxyde de fer établis par Darken et Gurry d'une part et par Benard de l'autre, n'ont pas la même position dans le diagramme fer-oxygène.

Le domaine proposé par Darken et Gurry, situé entre 76,8 % en fer et 74,5 % en fer ne contient pas l'oxyde théorique (% en fer = 77,7) tandis que celui proposé par Benard compris

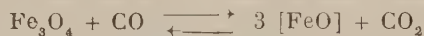
* $[FeO]$ désigne la phase protoxyde de fer.

Fig. 1 — Réduction des oxydes de fer

Réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone



tc	% en CO
427	46
527	50

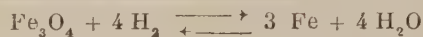


tc	% en CO
627	43
727	35
827	28
927	22
1 027	18
1 127	15

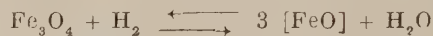


tc	% en CO
627	56
727	62
827	67
927	70
1 027	72,5
1 127	74,5

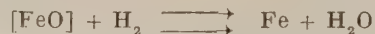
Réduction des oxydes de fer par l'hydrogène



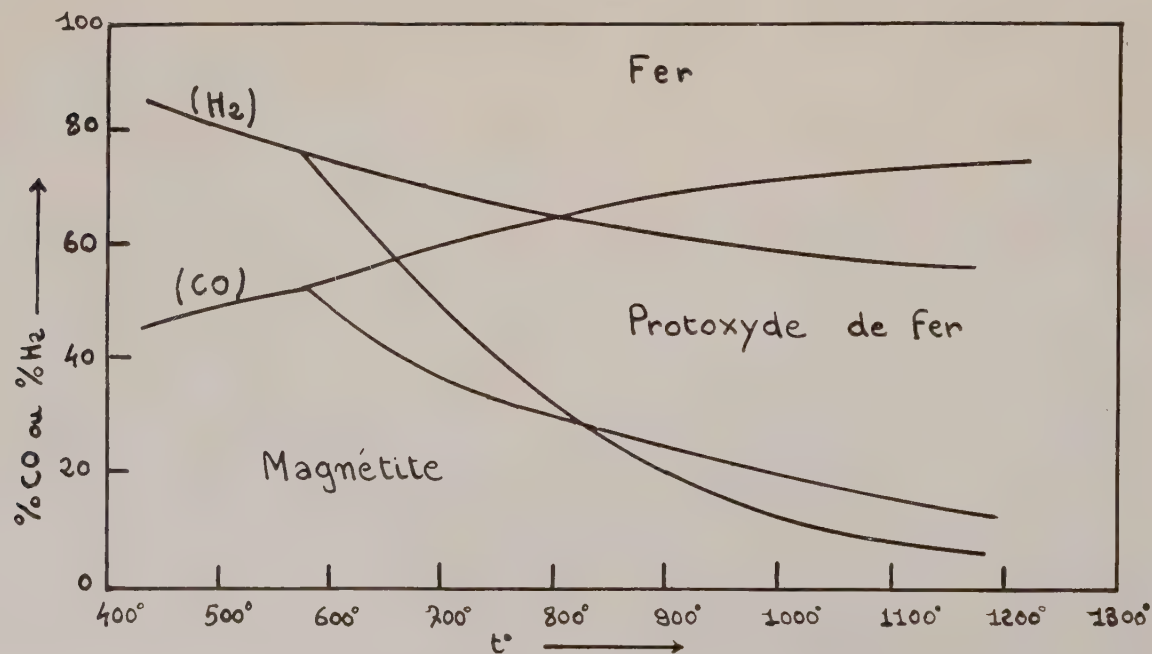
tc	% en H ₂
427	88
527	80



tc	% en H ₂
627	63
727	43
827	27
927	17
1 027	11
1 127	7



tc	% en H ₂
627	74
727	69
827	65
927	62
1 027	59
1 127	56



entre 77,7 % en fer et 75,8 % en fer admet comme limite du côté fer l'oxyde théorique

L'intérieur du domaine de stabilité du protoxyde de fer a été peu étudié. Le travail le plus important est celui de Darken et Gurry qui déterminent par analyse chimique la composition du protoxyde de fer en équilibre au-dessus de 1100° avec un mélange gazeux CO—CO₂ de composition constante [6].

Cette question d'autre part a fait l'objet de recherches théoriques au moyen de considérations statistiques et thermodynamiques [10].

En raison du désaccord sur la position du domaine du protoxyde de fer et du peu de renseignements sur les variations de la composition chimique de l'oxyde ferreux, nous nous sommes proposés d'explorer systématiquement l'intérieur du domaine de stabilité du protoxyde de fer dans un double but.

Préciser d'une part les limites du domaine d'équilibre dans le diagramme fer-oxygène et établir d'autre part une relation entre la composition chimique et les conditions expérimentales (I).

Nous avons étudié ensuite les lois de variations de quelques propriétés physiques du protoxyde de fer en fonction de sa composition (II).

I. — VARIATIONS DE COMPOSITION CHIMIQUE DU PROTOXYDE DE FER

1) Le domaine d'équilibre est une surface

L'équilibre entre la phase gazeuse oxydo-réductrice et l'oxyde solide situé dans le domaine de l'oxyde ferreux est déterminé par chauffage à une température supérieure à 570° de fer ou d'oxyde de fer dans un mélange gazeux H₂ — H₂O de composition constante.

La variance de l'équilibre est donnée par la relation de Gibbs

$$V = C + 1 - \varphi$$

C = constituants indépendants = 3 (oxygène, hydrogène, fer)

φ = nombre de phases.

Lorsque l'équilibre conduit au protoxyde de fer, il existe une seule phase solide,

$$\text{d'où } \varphi = 2 \text{ (1 phase solide + 1 phase gazeuse)} \\ \text{et } V = 2$$

Le système est divariant.

Il existe une relation entre la température t , la composition gazeuse $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ et une 3^e variable

qui est la composition chimique de la phase solide homogène.

La relation $f(t, \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, \text{composition chimique}) = 0$ représente l'équation d'une surface, domaine d'équilibre du protoxyde de fer.

Il résulte de cette relation que si la température et la composition gazeuse sont fixées, la composition chimique du protoxyde de fer à l'équilibre est indépendante des produits de départ (fer ou oxyde de fer).

2) Conditions de préparation

La préparation de l'oxyde ferreux pur est délicate : 4 conditions sont nécessaires.

a) Le mélange gazeux doit conserver une composition rigoureusement constante durant la préparation.

L'état d'équilibre de la phase solide est très sensible aux variations de composition gazeuse.

b) La composition gazeuse ne doit pas subir l'influence de la diffusion thermique à haute température afin de rester homogène.

Quand un mélange gazeux homogène est placé dans une enceinte où la température n'est pas uniforme, la diffusion thermique tend à rendre le mélange non homogène.

Les molécules les plus lourdes descendent vers les zones froides tandis que les molécules les plus légères montent vers les zones chaudes.

Ce phénomène est d'autant plus important que le gradient de température est élevé et la pression totale plus réduite.

On évite l'influence perturbatrice de la diffusion thermique en opérant à pression ordinaire, dans des tubes horizontaux de faible diamètre ($\phi = 20$ mm) avec un courant gazeux toujours renouvelé.

c) Le protoxyde de fer doit être trempé très brutalement pour éviter tout début de décomposition en fer et magnétite. Cette trempe rapide ne sera effective que si on prépare de petites quantités de protoxyde de fer (de l'ordre de 200 mmg).

d) Le produit de départ doit être pur.

Si l'échantillon de départ contient une très faible quantité d'oxyde d'un métal plus aisément réductible que le fer, cet oxyde sera complètement réduit à l'état métallique dans une atmosphère conduisant à la préparation de l'oxyde ferreux. Il se forme une solution solide métallique qui agit comme fondant pour le fer (Cu, Ni, Co).

Nous avons constaté que la présence de petites quantités de manganèse, l'impureté la plus fréquente du fer, ne perturbe que très faiblement les résultats analytiques.

Les oxydes de manganèse ne sont pas réduits à l'état métallique et il se forme une solution solide (Fe_{II} , Mn_{II}) O de composition peu différente de celle du protoxyde de fer.

3) Partie expérimentale

Les expériences ont été conduites dans un mélange H_2 — H_2O qui permet d'atténuer ou d'éliminer certaines causes d'erreur par rapport au mélange CO — CO_2 .

— La pression partielle de la vapeur d'eau est déterminée avec une grande précision grâce à l'emploi de saturateurs à température constante.

— La présence de l'hydrogène, possédant un coefficient de conductibilité thermique élevé, permet des trempes très rapides.

— La dissociation de l'oxyde de carbone n'est pas à craindre.

Par contre, la diffusion thermique est plus importante dans le cas du mélange H_2 — H_2O que dans celui du mélange CO — CO_2 .

a) *Echantillons*. — Fe_2O_3 N° 1 préparé par calcination à l'air d'oxalate ferreux pur.

L'analyse colorimétrique des traces non ferreuses [11] donne :

$\text{Mn} < 0,05 \%$ Cu et $\text{Ni} < 0,005 \%$

Fe_2O_3 N° 2 extrêmement pur obtenu par calcination à l'air d'oxalate ferreux préparé à par-

tir de sulfate ferreux et d'oxalate ammonium rigoureusement purs, recristallisés chacun 4 fois.

Mn, Cu et Ni sont en quantité insuffisante pour être décelés par analyse colorimétrique.

A partir de Fe_2O_3 N° 1 et Fe_2O_3 N° 2, nous avons préparé de la magnétite et du fer réduit qui ont été utilisés comme produits de départ.

b) *Appareils*. — 4 parties (figure n° 2).

— Purification de l'hydrogène.

Par passage sur du gel de silice platiné chauffé à 200° et sur du cuivre porté à 800° .

— Préparation du mélange gazeux H_2 — H_2O .

La pression partielle de la vapeur d'eau est fixée au moyen de deux saturateurs à température constante. D'abord un présaturateur constitué par un ballon contenant de l'eau portée à une température de 3 à 4° supérieure à celle du saturateur. Ensuite le saturateur composé de 4 colonnes de pyrex plongées dans un bain d'huile dont la température est réglée par un thermostat à moins de $1/10^\circ$ près. Les 3 premières colonnes sont remplies d'anneaux de verre et d'eau. La 4° est laissée vide pour éviter un entraînement mécanique de particules d'eau.

— Tube et four laboratoires.

Un four Chevenard à régulation automatique a été utilisé jusqu'à 1400° . La température, mesurée au moyen d'une couple chromel-alumel est constante et déterminée à $\pm 1^\circ$ près.

Au-dessus de 1400° , on a utilisé un four à résistance de molybdène dont la température reste constante à $\pm 4^\circ$ près.

— Système de trempe.

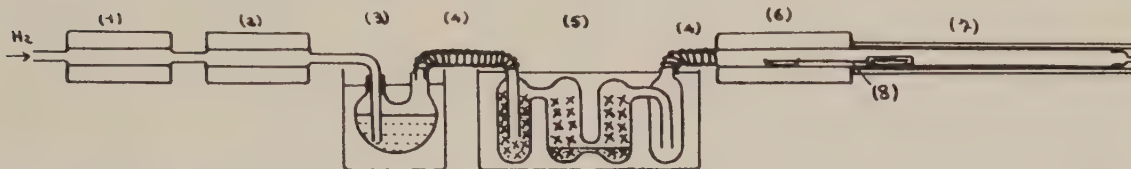
La partie du tube laboratoire située à l'extérieur du four est maintenue à 100° par un manchon chauffant amovible pour éviter une condensation de la vapeur d'eau.

La nacelle de platine est reliée par un fil rigide de platine à un noyau de fer enfermé dans un tube de pyrex. Une bobine électromagnétique permet la sortie de la nacelle.

Pour effectuer la trempe, on enlève le manchon chauffant, la nacelle de platine est retirée du four et placée dans la zone extérieure du tube laboratoire, refroidie à ce moment par un courant d'eau froide.

Fig. 2. — Appareil

- (1) Four à platine
- (2) Four à cuivre
- (3) Présaturateur
- (4) Gaine chauffante
- (5) Saturateur
- (6) Four laboratoire
- (7) Manchon chauffant
- (8) Nacelle attachée à un noyau magnétique enfermé dans un tube de verre



La nacelle de platine est ramenée à température ordinaire en moins de 2 ou 3 secondes.

c) *Mesure.* — On fixe les températures des saturateurs et on assure un débit régulier de l'hydrogène (1 à 3 bulles/seconde).

La nacelle de platine contenant au maximum 0,3 g de substance (fer ou oxyde de fer) est introduite dans le four porté à température constante.

Le manchon chauffant est placé autour de l'extrémité du tube laboratoire.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est déterminé par l'expérience : 2 préparations effectuées dans des conditions identiques mais avec des temps de chauffe différents doivent conduire à des corps de même composition chimique.

Lorsque l'équilibre est atteint, le manchon chauffant est retiré et on effectue la sortie et la trempe du produit.

La composition du mélange gazeux est calculée à partir de la température du saturateur et de la pression atmosphérique

P_{H_2O} = pression de vapeur saturante à t°

$P_{H_2} = P$ atmosphérique — P_{H_2O}

La température du saturateur étant constante à moins de $1/10^\circ$ près, l'erreur relative commise sur P_{H_2O} est inférieure à 0,2 %.

Durant les expériences, les variations de la pression atmosphérique sont suivies au baromètre enregistreur.

On a vérifié directement par analyse de gaz les 2 points suivants :

1) Le mélange gazeux a la composition calculée à partir de la température du thermostat et de la pression atmosphérique.

2) Cette composition ne dépend pas du débit gazeux de l'hydrogène, à condition que ce débit ne soit pas trop faible.

L'échantillon trempé est dissous à froid dans une solution d'acide chlorhydrique pur ($d = 1,19$) sous atmosphère inerte (N_2 ou CO_2).

Sur une partie de cette solution le fer ferrique est réduit par une solution de $SnCl_2$; l'excès de $SnCl_2$ est éliminé par une solution de bichlorure de mercure et le dosage du fer total ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) est effectué par une solution titrée de bichromate de potassium (Indicateur Diphenylamine sulfonate de soude). Sur une autre partie de la solution le fer ferreux (Fe^{2+}) est dosé directement au moyen de la même solution titrée de bichromate de potassium.

La composition de l'oxyde de fer ainsi analysé est caractérisée par le rapport des résultats

$$\frac{Fe^{3+} + Fe^{2+}}{Fe^{2+}}$$

des 2 analyses — — — — —

On déduit de ce rapport le pourcentage d'oxygène et la formule de l'oxyde.

On a vérifié par des expériences directes par pesée (détermination du pourcentage de l'oxygène par variation du poids de l'échantillon) qu'il était correct d'associer au fer ferreux l'oxygène calculé d'après la formule théorique FeO et au fer ferrique l'oxygène calculé d'après la formule Fe_2O_3 .

$$\frac{Fe^{2+} + Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$$

Si on pose $\frac{Fe^{2+} + Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = 1 + Z$, la formule

de l'oxyde $Fe \frac{Z}{(1 - \frac{Z}{3Z+2})} O_1$ et le pourcentage

$$\text{en fer } \% \text{ Fe} = \frac{55,85}{(3Z + 2)} \cdot \frac{55,85 + 16}{(2Z + 2)}$$

Nous avons construit dans la figure n° 3 les abaques qui établissent la correspondance entre les divers modes d'expression de la composition chimique du protoxyde de fer.

L'examen de ces abaques permet d'apprécier la précision de la détermination de la composition de l'oxyde ferreux.

L'expérience montre que le rapport



est déterminé avec une précision de l'ordre de $\pm 0,25$ % quand les 2 analyses sont effectuées dans des conditions opératoires identiques.

(Volumes de solution titrée de bichromate de potassium du même ordre de grandeur ; emploi des mêmes burettes et pipettes, nombre de gouttes d'indicateur identique dans les 2 dosages.)

D'où le tableau :

Composition chimique	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$	y de $\text{Fe}_{1-y}\text{O}_1$	1 — y de $\text{Fe}_{1-y}\text{O}_1$	% en fer
	Fe^{2+}			
Erreur relative	$\pm 0,25$ %	$\pm 0,5$ %	$\pm 0,06$ %	$\pm 0,02$ %

4) Résultats

Les résultats de l'analyse chimique n'auront de valeur pour l'établissement du domaine d'équilibre de protoxyde de fer que si l'on est assuré des points suivants :

a) le produit obtenu constitue une seule phase solide ;

b) la composition chimique dépend uniquement de la température et du rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$

a) L'oxyde obtenu constitue une monophasé solide. — Le produit trempé est une monophasé solide s'il est exempt de fer et de magnétite.

— Examen magnétique.

Le protoxyde de fer est un corps antiferromagnétique, non attirable à l'aimant.

Le coefficient de susceptibilité magnétique des meilleurs échantillons mesuré à l'aide de la balance de Curie-Cheneveau atteint la valeur minimum de $110 \cdot 10^{-6}$ trouvée par Penard [12] pour l'oxyde ferreux de haute pureté (*).

— Dosage chimique du fer métal.

Le dosage sélectif du fer métal par une solution d'argento-sulfocyanure d'ammonium (cf Dosage du fer sous ses 3 états) montre que, dans tous les cas, le protoxyde de fer contient moins de 0,2 % de fer métal.

— Examen aux rayons X.

Nous avons examiné les diagrammes de Debye-Scherrer des protoxydes de fer, réalisés en rayonnement monochromatique $\lambda_{\text{K}\alpha 1}$ Fer avec des poses de 24 heures dans une chambre de Seeman-Bohling.

Seul le spectre de l'oxyde ferreux apparaît sur les clichés.

L'examen des diagrammes obtenus dans le cas de mélanges synthétiques de protoxyde de fer contenant des quantités croissantes de ma-

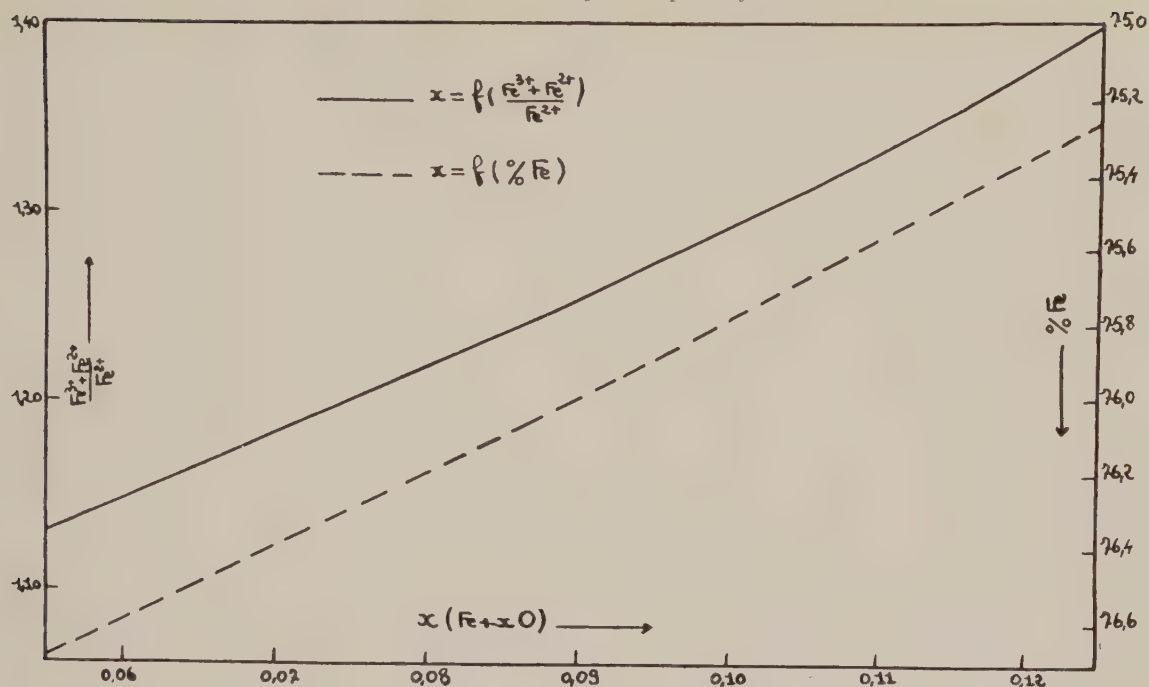
gnétite montre qu'une quantité de magnétite de 1 % est décelable dans les conditions de nos expériences (*).

Il résulte de cette étude que les oxydes ferreux étudiés contiennent dans la plupart des cas moins de 0,2 % d'impuretés ferromagnétiques. Dans le cas de préparation de protoxydes de fer très riches en oxygène en équilibre avec

* Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites dans le laboratoire de M. le Professeur Chevallier, à qui nous exprimons notre reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueillis.

* Tous les spectres de rayons X ont été faits dans le laboratoire de M. le Professeur Faivre, que nous remercions de son aide et des conseils qu'il a bien voulu nous donner.

Fig. 3. — Correspondance entre les divers modes d'expression de la composition chimique du protoxyde de fer



des mélanges gazeux de rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > 4$,

la quantité de magnétite contenue dans le protoxyde de fer est supérieure à 0,2 %. Nous diviserons le domaine de stabilité de protoxyde de fer en 2 régions.

1) Région des protoxydes de fer obtenus monophasés à température ordinaire (impuretés ferromagnétiques ($< 0,2$ %) définie par la condition

$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} < 4$. Le protoxyde reste inaltéré durant la trempe

2) Région des protoxydes de fer obtenus souillés de magnétite à température ordinaire quelle que soit la vitesse de trempe ($\% \text{Fe}_3\text{O}_4 >$

$0,2$ %) définie par la condition $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > 4$.

Le protoxyde s'oxyde partiellement durant la trempe

b) La composition chimique dépend uniquement de la température et du rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$.

— L'expérience montre que les produits obtenus à l'équilibre dans des conditions opératoires

fixées (t et $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$) ont une composition chimique constante, indépendante du degré d'oxydation du produit de départ (fer, magné-

tite, oxyde ferrique).

Il est nécessaire d'opérer sur une quantité de produit de l'ordre de 0,2 g afin d'assurer une trempe rapide et une bonne diffusion du mélange gazeux à travers le solide.

On vérifie, d'autre part, que cette composition chimique reste identique quel que soit l'endroit du prélèvement de l'échantillon dans la nacelle.

Les résultats sont indépendants de la nature de la nacelle.

La plupart des expériences ont été réalisées dans une nacelle de platine.

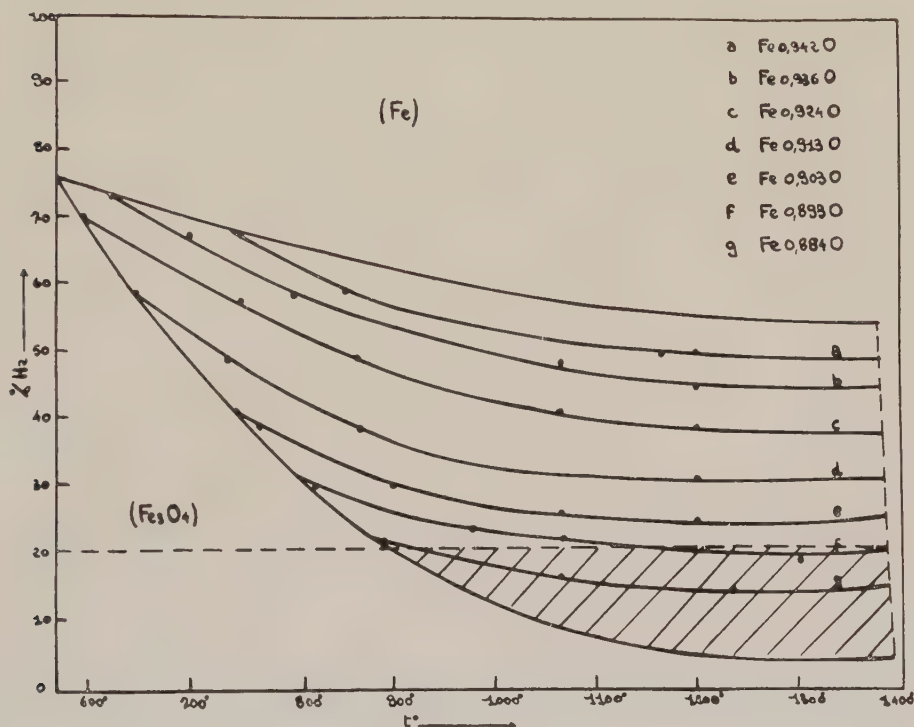
Le platine chauffé au contact d'un oxyde de fer dissout une certaine quantité de fer. Cette dissolution du fer dans le platine est cependant très lente par rapport à la vitesse de préparation du protoxyde de fer.

Fig. 5. — Domaine du protoxyde de fer

Projection sur le plan (t , composition gazeuse exprimée en % d'hydrogène)
 Courbes de même composition chimique ($\text{Fe} (1-x) \text{O}$).

(La zone hachurée correspond à l'analyse de protoxydes de fer contenant plus de 0,2 % de magnetite).

Le domaine est limitée par la courbe de fusion qui est déterminée au chapitre A-II-5.



posés plus réduits au centre du grain de protoxyde de fer.

Dans la région périphérique du grain, l'oxyde ferreux est en équilibre avec le mélange gazeux de composition fixée par le saturateur.

Dans la région centrale, l'oxyde ferreux est en équilibre avec une atmosphère gazeuse plus riche en hydrogène que celle fixée par le saturateur, par suite d'une meilleure diffusion de l'hydrogène à travers le grain.

c) *Détermination du domaine du protoxyde de fer.* — Les résultats ont été réunis dans les tableaux I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX (figure 8).

Le domaine de stabilité du protoxyde de fer, représenté par une surface d'équation f (com-

position, t° , $-\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 0$) est défini de 3 manières différentes :

— Projection des courbes d'égale composition gazeuse sur le plan (t , composition chimique) (fig 4) ;

— Projection des courbes d'égale composition chimique sur le plan (t , % H_2) (fig 5) ;

— Projection des courbes isothermes sur le plan (composition chimique, % H_2) (fig 6).

Si $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} < 4$ (% $\text{H}_2 < 80$) les protoxydes

analysés contiennent moins de 0,2 % d'impuretés ferromagnétiques. La méthode de détermination du domaine d'équilibre par analyse chimique est rigoureuse. Les limites du domaine sont indiquées par les discontinuités (points anguleux) des courbes d'égale composition gazeuse (fig 4).

Si $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > 4$ (% $\text{H}_2\text{O} > 80$) les protoxydes

de fer analysés contiennent plus de 0,2 % de magnétite. Cette quantité de magnétite aug

mente en même temps que le rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$.

L'analyse chimique est perturbée et indique une composition plus riche en oxygène que celle du protoxyde existant à haute température.

Le domaine est trop étendu du côté oxygène au-dessus de 900° et ses limites ne sont pas bien définies. Les discontinuités des courbes d'égale composition gazeuse deviennent peu apparentes (*).

Ces résultats fixent la position du domaine de l'oxyde ferreux dans le diagramme fer-oxygène (projection de la surface sur le plan (t, composition chimique) (fig 4).

* La détermination correcte de cette partie du domaine du protoxyde de fer sera faite par étude des variations de la conductivité électrique de l'oxyde ferreux (chapitre C).

Ce domaine est compris entre les deux limites :

Côté fer : 76,7 % en fer, formule



côté oxygène : 75,4 % en fer, formule $Fe_{0,88} O_1$ (détermination approchée).

REMARQUE. — Au-dessous de 600°, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures précises par suite de la lenteur des vitesses de réaction.

d) *Domaine du protoxyde de fer dans le cas d'un mélange gazeux CO — CO₂.* — Les résultats précédents s'appliquent au cas du mélange gazeux CO — CO₂. On calcule à chaque tem

pérature le rapport $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ correspondant à

$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ d'après l'équilibre du gaz à l'eau.

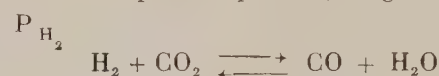


Fig. 6. — Domaine du protoxyde de fer

Courbes isothermes.

Projection sur le plan (% en hydrogene, composition chimique)

(La zone hachurée correspond à l'analyse de protoxydes de fer contenant plus de 0,2 % de magnétite).

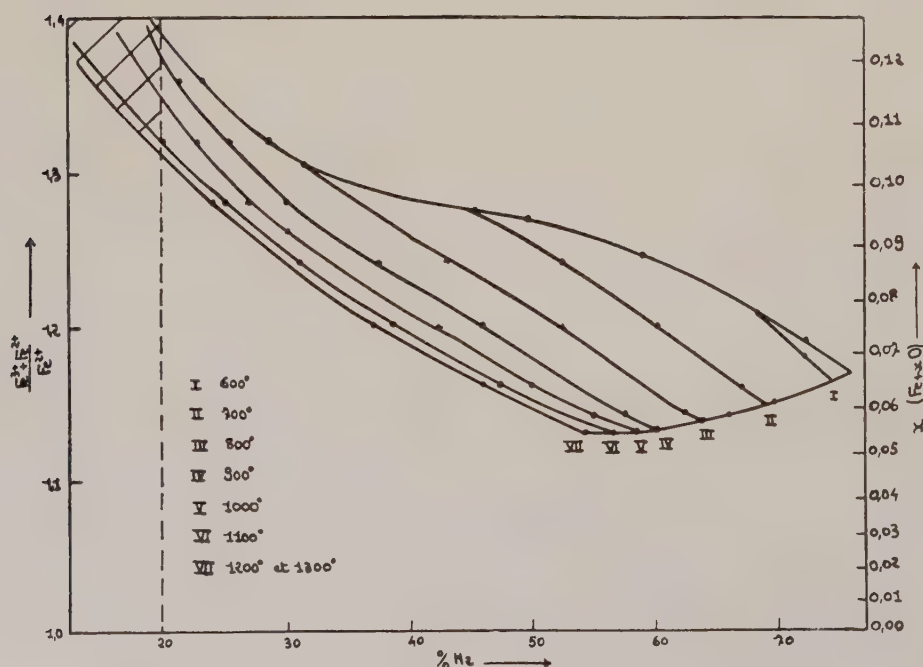
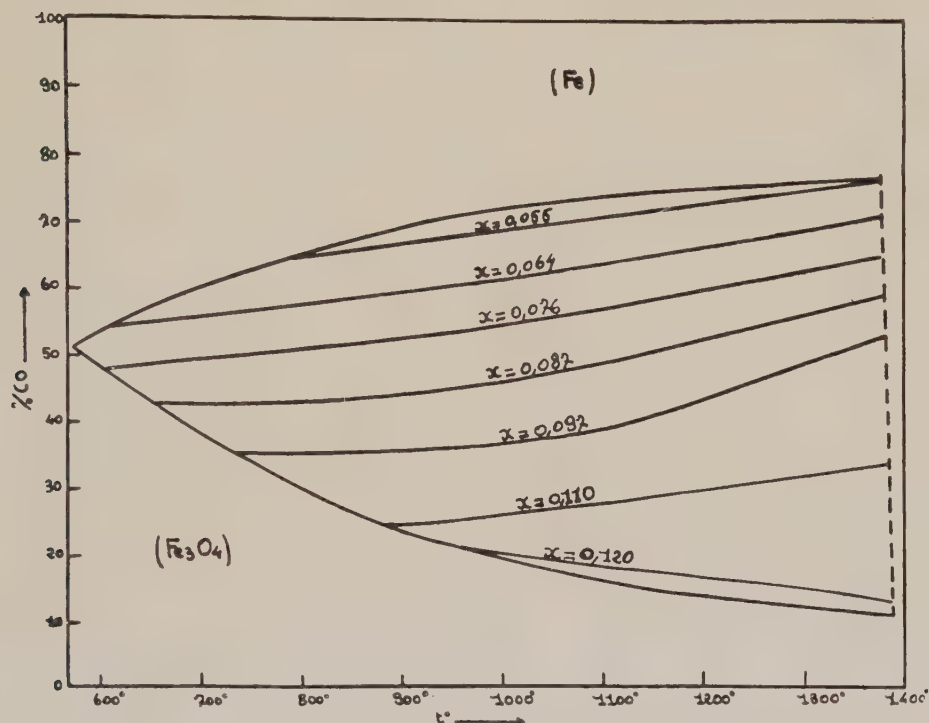


Fig. 7. — Réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone

Projection sur le plan (t , % en CO.Courbes d'égale composition chimique (x de $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_1$)

(Pour tracer cette figure, nous avons utilisé les résultats plus complets obtenus plus loin par variation de la conductivité électrique).

Le domaine est limité par la courbe de fusion qui est déterminée au chapitre A-II-5.



la constante d'équilibre $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \times \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ est connue en fonction de la température [13].

A chaque point de coordonnées (t° , composition chimique°, $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$) du domaine dans le cas du mélange $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ correspond un point de coordonnées (t° , composition chimique°, $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$) du domaine dans le cas du mélange $\text{CO} - \text{CO}_2$.

Le domaine d'équilibre représenté par une surface d'équation :

$$f(\text{composition}, t^\circ, \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}) = 0$$

est défini par la projection des courbes de même

composition chimique sur le plan (t , % CO) (fig 7).

5) Conclusions

a) L'oxyde ferreux préparé au-dessus de 570° en équilibre avec un mélange gazeux $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$

de rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} < 4$ et ramené à température ordinaire par trempe rapide contient moins de 0,2 % d'impuretés ferromagnétiques (fer et magnétite).

Les préparations obtenues dans une atmosphère de rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > 4$ renferment une quantité de magnétite supérieure à 0,2 % quelle que soit la vitesse de trempe.

b) La composition chimique du protoxyde de fer dépend uniquement de la température et

Fig. 8 — Résultats expérimentaux

Le signe X indique un mélange de 2 phases solides (Protoxyde + magnétite ou protoxyde + fer)

TABLEAU I

N°	t°	Temps de chauffe en heures	% H ₂ O	Corps de départ	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	% Fe	Formule
					Fe ²⁺		
1	600	19	32,05	Fe ₂ O ₃ N° I	1,90	X	X
2	603	48	32,25	—	2,14	X	X
3	603	24	32,05	—	1,230	76,12	Fe 0,916 01
4	603	48	32,0	—	1,240	76,05	Fe 0,914 01
5	612	25	32,25	—	1,225	76,15	Fe 0,917 01
6	612	36	32,1	—	1,210	76,23	Fe 0,921 01
7	650	7	32,1	—	1,195	76,33	Fe 0,926 01
8	650	23	32,1	Fer réduit N° I	1,195	76,33	Fe 0,926 01
9	682	4	32,2	Fe ₂ O ₃ N° I	1,167	76,47	Fe 0,934 01
10	682	15	32,2	—	1,161	76,50	Fe 0,930 01
11	702	3	32,0	—	1,161	76,50	Fe 0,936 01
12	702	4	32,0	—	1,163	76,49	Fe 0,935 01
13	702	6	32,0	Fe ₃ O ₄ N° I	1,153	76,55	Fe 0,938 01
14	702	7	32,0	Fe réduit N° I	1,154	76,55	Fe 0,938 01
15	735	6	32,0	Fe ₂ O ₃ N° I	1,150	76,57	Fe 0,939 01
16	735	15	32,0	—	1,148	76,59	Fe 0,940 01
17	736	6	32,0	—	1,0	100,0	Fer réduit
18	738	6	32,3	—	1,0	100,0	—
19	738	15	31,9	—	1,0	100,0	—
20	742	19	32,1	—	1,0	100,0	—

TABLEAU II

1	633	16	41,1	Fe ₂ O ₃ N° II	2,80	X	X
2	634	14	41,3	—	1,245	76,02	Fe 0,911 01
3	634	19	41,2	—	1,250	76,00	Fe 0,910 01
4	643	12	41,4	Fe ₂ O ₃ N° I	1,240	76,05	Fe 0,914 01
5	678	15	41,4	—	1,230	76,12	Fe 0,916 01
6	706	15	41,3	—	1,218	76,18	Fe 0,919 01
7	730	15	41,6	—	1,210	76,23	Fe 0,921 01
8	788	6	40,7	—	1,166	76,47	Fe 0,934 01
9	788	15	40,7	Fer réduit N° I	1,167	76,47	Fe 0,934 01
10	846	6	41,4	Fe ₂ O ₃ N° I	1,139	76,62	Fe 0,942 01
11	854	3	41,3	—	1,136	76,65	Fe 0,943 01
12	926	5	41,3	—	1,136	76,65	Fe 0,943 01
13	994	4	41,5	—	1,133	76,67	Fe 0,944 01
14	994	4	41,1	Fe ₂ O ₃ N° II	1,07	X	X
15	1 000	4	41,1	—	1,0	X	X
16	1 010	4	41,3	—	1,0	100,0	Fer réduit

TABLEAU III

1	694	15	51,0	Fe ₂ O ₃ N° II	2,9	X	X
2	694	24	51,0	—	2,8	X	X
3	696	15	51,0	—	1,269	75,90	Fe 0,905 01
4	697	25	50,8	—	1,272	75,88	Fe 0,905 01
5	750	5	51,0	Fe ₂ O ₃ N° I	1,232	76,12	Fe 0,916 01
6	752	4	51,0	Fe ₂ O ₃ N° II	1,232	76,12	Fe 0,916 01
7	817	6	51,0	Fe ₂ O ₃ N° I	1,215	76,20	Fe 0,920 01
8	817	15	50,8	—	1,208	76,24	Fe 0,922 01
9	920	3	51,0	Fe ₂ O ₃ N° II	1,182	76,40	Fe 0,930 01
10	1 010	6	50,8	Fe ₂ O ₃ N° I	1,161	76,50	Fe 0,936 01
11	1 286	4	51,0	—	1,138	76,62	Fe 0,942 01
12	1 360	4	51,0	—	1,143	76,60	Fe 0,941 01

TABLEAU IV

N°	t°	Temps de chauffe en heures	% H ₂ O	Corps de départ	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	% Fe	Formule
					Fe ²⁺		
1	752	8	61,8	Fe ₂ O ₃ N° I	2,52	X	X
2	755	7	61,8	—	1,90	X	X
3	758	7	61,8	—	1,288	75,79	Fe 0,900 01
4	786	15	61,6	—	1,274	75,88	Fe 0,904 01
5	864	12	61,5	—	1,238	76,05	Fe 0,914 01
6	866	5	61,8	—	1,239	76,05	Fe 0,914 01
7	912	4	61,6	—	1,230	76,12	Fe 0,916 01
8	1 050	5	61,8	—	1,225	76,15	Fe 0,917 01
9	1 300	3	61,7	—	1,200	76,29	Fe 0,924 01
10	1 360	4	61,7	—	1,198	76,29	Fe 0,924 01

TABLEAU V

1	786	15	70,3	Fe ₂ O ₃ N° 1	2,71	X	X
2	790	24	70,0	—	1,45	X	X
3	790	16	70,0	—	1,315	X	X
4	793	15	70,5	—	1,310	75,66	Fe 0,894 01
5	798	6	70,5	—	1,310	75,66	Fe 0,894 01
6	798	15	70,5	—	1,310	75,66	Fe 0,894 01
7	887	6	70,5	—	1,280	75,83	Fe 0,902 01
8	916	5	70,0	—	1,270	75,90	Fe 0,905 01
9	922	4	70,0	—	1,270	75,90	Fe 0,905 01
10	1 000	5	70,5	—	1,244	76,02	Fe 0,911 01
11	1 006	4	70,3	—	1,255	75,97	Fe 0,909 01
12	1 160	4	70,3	—	1,251	76,00	Fe 0,910 01
13	1 310	4	70,4	—	1,240	76,05	Fe 0,914 01

TABLEAU VI

1	830	8	77,6	Fe ₂ O ₃ N° II	3,1	72,41	Fe ₃ O ₄
2	850	14	77,5	—	1,42	X	X
3	852	7	77,6	—	1,40	X	X
4	853	6	77,6	Fe ₂ O ₃ N° I	1,365	75,40	Fe 0,882 01
5	869	7	77,5	—	1,360	75,45	Fe 0,883 01
6	869	14	77,6	Fe ₂ O ₃ N° II	1,353	75,46	Fe 0,883 01
7	884	4	77,6	Fe ₃ O ₃ N° I	1,362	75,44	Fe 0,883 01
8	884	14	77,6	Fe ₂ O ₃ N° II	1,360	75,45	
9	1 254	4	77,6	Fe ₂ O ₃ N° I	1,300	75,72	Fe 0,897 01
10	1 305	4	77,5	Fe ₂ O ₃ N° II	1,295	75,75	Fe 0,898 01

TABLEAU VII

1	847	15	81,7	Fe ₂ O ₃ N° I	3,0	72,41	Fe ₃ O ₄
2	866	9	81,7	—	1,40	X	X
3	872	15	81,7	—	1,41	X	X
4	880	24	81,7	—	1,38	75,35	Fe 0,879 01
5	884	5	81,5	—	1,39	75,30	Fe 0,877 01
6	886	15	81,7	—	1,385	75,33	Fe 0,878 01
7	886	15	81,5	—	1,385	75,33	Fe 0,878 01
8	999	4	81,6	—	1,365	75,40	Fe 0,882 01
9	1 260	4	81,7	—	1,32	75,62	Fe 0,892 01
10	1 352	4	81,6	—	1,31	75,66	Fe 0,894 01

TABLEAU VIII

N°	t°	Temps de chauffe en heures	% H ₂ O	Corps de départ	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	% Fe	Formule
					Fe ²⁺		
1	1 194	4	87,1	Fe ₂ O ₃ N° I	1,381	75,35	Fe 0,879 01
2	1 292	5	87,0	—	1,371	75,39	Fe 0,881 01

Les protoxydes de fer trempés N° VIII₁ et VIII₂ contiennent une quantité de magnétite supérieure à 1 % décelable sur les spectres de rayons X.

TABLEAU IX

1	598	48	29,0	Fe ₂ O ₃ N° I	1,250	X	X
2	598	30	29,1	—	1,190	76,35	Fe 0,927 01
3	610	30	29,2	—	1,185	76,38	Fe 0,929 01
4	613	24	29,2	—	1,175	76,43	Fe 0,932 01
5	616	20	29,2	—	1,15	X	X
6	619	20	29,2	—	1,0	X	X
7	623	24	29,2	—	1,0	X	X

Les résultats du tableau IX montrent qu'il est très difficile d'obtenir un protoxyde de fer monophasé autour de 600° par suite des lenteurs des vitesses de réaction.

du rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$.

La relation f (composition chimique, t , $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 0$ a été déterminée expérimentalement.^{*}

La surface gauche représentative de cette fonction définit le domaine de stabilité du protoxyde de fer.

La projection de cette surface sur le plan (t , % en fer) fixe la position du domaine de l'oxyde ferreux dans le diagramme fer-oxygène

Limite côté fer : % en fer =

76,7 Fe_{0,946} O₁ :

Limite côté oxygène : % en fer = 75,4 Fe 0,88 O 1 (détermination approchée) (*).

L'oxyde ferreux stoechiométrique (% en fer = 77,7) ne peut être préparé.

* La détermination exacte de la limite côté oxygène sera effectuée par mesure de conductivité électrique (chapitre C).

II. — VARIATIONS DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DU PROTOXYDE DE FER

Les propriétés physiques de l'oxyde ferreux sont modifiées par les variations de la composition chimique. Nous avons étudié les variations de la densité, du paramètre cristallin, de la conductivité électrique et du point de fusion du protoxyde de fer préparé par l'intermédiaire d'un mélange H₂ — H₂O.

1) Densités macroscopiques

La variation de la densité en fonction de la composition chimique a été déterminée par Jette et Foote en 1933 [14] et par Collongues en 1954 [15]. Nous avons repris cette étude avec le principal souci de travailler sur un oxyde ferreux pur et homogène.

Le calcul d'erreur montre que la mesure de densité doit être conduite sur des quantités de protoxyde de l'ordre de 1,5 g pour atteindre une précision de 1/400. L'oxyde ferreux, soumis à chaque mesure, a été obtenu par 6 préparations identiques portant chacune sur

0,250 g de produit afin de réaliser une préparation aussi parfaite que possible.

L'homogénéité et la pureté du protoxyde de fer ont été vérifiées par 3 moyens :

- Analyse magnétique — Absence de corps ferromagnétiques ;
- Dosage sélectif du fer métal par application du dosage du fer sous ses 3 états ;
- Analyse aux rayons X en rayonnement monochromatique.

L'ensemble de ces résultats montre que l'oxyde ferreux préparé pour la détermination des densités contient moins de 0,2 % d'impuretés ferromagnétiques.

La densité a été mesurée dans un micropicnomètre à rodage conique dans du benzène, R. P. à 25°.

La densité mesurée est indépendante du temps d'immersion du protoxyde dans le benzène, ce qui indique que l'oxyde ferreux est un corps non poreux.

Les résultats des mesures sont groupés dans le tableau n° 9 et représentés dans le graphique n° 10 en fonction de la composition.

Le calcul d'erreur indique une erreur relative de l'ordre de 1/400.

Fig. 9. — Densités macroscopiques du protoxyde de fer en fonction de sa composition

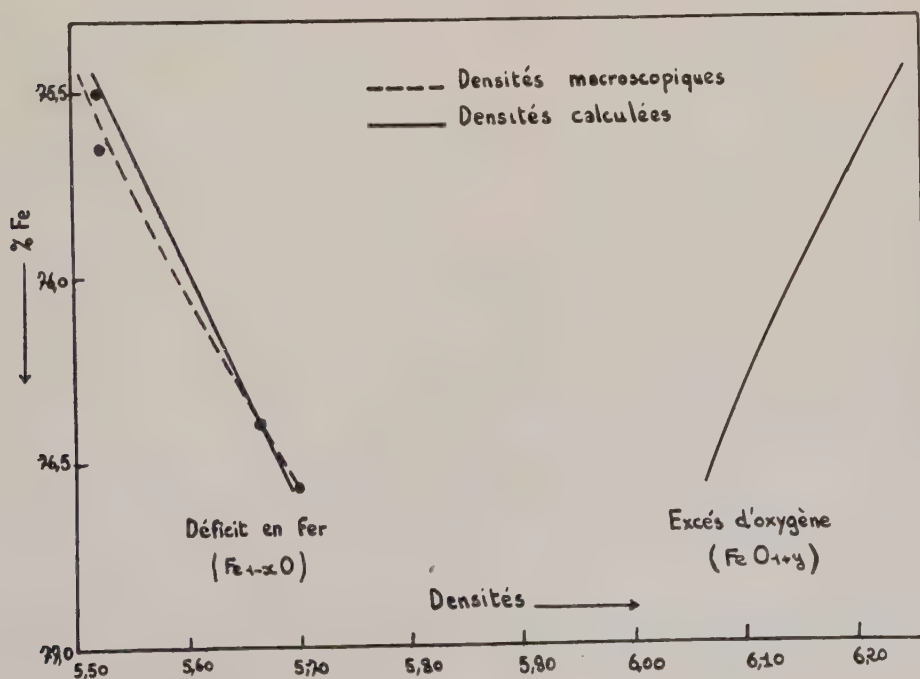
d	% Fe	Formule
5,70	76,58	Fe 0,939 01
5,67	76,40	Fe 0,932 01
5,52	75,65	Fe 0,893 01
5,52	75,50	Fe 0,885 01

2) Paramètre cristallin

La structure cristalline cubique de l'oxyde ferreux a été établie par Wickoff et Crittenden [16]. En 1933, Jette et Foote établirent des données précises sur la variation de l'arête du cube élémentaire en fonction de la composition chimique en travaillant sur des oxydes préparés par réaction par voie solide [14].

Cette étude a été reprise par Benard en 1936 [17] puis en 1949 [9], par Willis et Rooksby [18] en 1953 et par Coliongues en 1954 [15].

Fig. 10. — Variations de la densité du protoxyde de fer en fonction de sa composition



Les travaux de Rooksby et de Collongues se rapportent à l'étude de la variation du paramètre limite de l'oxyde ferreux en équilibre avec le fer ou la magnétite en fonction de la température, sans préciser la composition chimique du protoxyde.

La comparaison des résultats de ces auteurs indique un excellent accord dans la détermination du diagramme représentant les variations de l'arête du cube élémentaire du protoxyde en équilibre avec le fer ou la magnétite en fonction de la température [19].

Par contre, les lois de variation du paramètre cristallin en fonction de la composition chimique, établies par Jette et Foote d'une part, et par Benard de l'autre, sont différentes.

En raison de ce désaccord, nous avons voulu préciser cette loi de variation. La longueur de l'arête du cube élémentaire est déterminée par la méthode en retour de Benard en présence de fer réduit comme étalon dans les conditions opératoires suivantes ($a_{\text{Fe}} = 2,8664 \text{ \AA}$).

Anticathode de fer obtenu par dépôt électrolytique ($\lambda \text{ Fe K } \alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$ unités absolues).

Collimateur à fente de 0,05 mm.

Durée des poses 24 heures — Intensité 2 m A.

Rotation complète de l'échantillon.

Il est à signaler que quelques clichés présentent un dédoublement peu apparent des raies correspondant au doublet $\text{K } \alpha_1$ et $\text{K } \alpha_2$ du fer.

On vérifie par analyse chimique et analyse magnétique que les produits correspondant à ces clichés sont purs et exempts de fer et de magnétite.

On a attribué l'élargissement des raies $\text{K } \alpha_1$ et $\text{K } \alpha_2$ à une double origine :

— Le protoxyde de fer est mal cristallisé ;

— Le protoxyde de fer présente une très faible variation de composition chimique en phase homogène provoquée par la différence de vitesse de diffusion de l'hydrogène et de la vapeur d'eau (chapitre A-1. Variation de composition chimique).

Malgré cette cause d'erreur qui n'apparaît que sur certains clichés, les paramètres cristallins sont mesurés à $\pm 0,001 \text{ \AA}$ près.

Les résultats exprimés en unités absolues sont groupés dans le tableau n° 11 et la loi de variation de la longueur du cube élémentaire en fonction de la composition est tracée sur le graphique n° 12.

Fig. 11. — Paramètre cristallin du protoxyde de fer en fonction de sa composition chimique

N°	% Fe	Formule	a en $\text{\AA}$ (unités absolues)
1	76,70	Fe 0,946 01	4,310
2	76,70	Fe 0,946 01	4,311
3	76,65	Fe 0,944 01	4,309
4	76,65	Fe 0,944 01	4,308
5	76,57	Fe 0,939 01	4,307 (5)
6	76,15	Fe 0,918 01	4,299 (5)
7	76,10	Fe 0,915 01	4,299
8	76,10	Fe 0,915 01	4,296
9	75,70	Fe 0,896 01	4,288
10	75,70	Fe 0,896 01	4,288
11	75,46	Fe 0,883 01	4,286
12	75,45	Fe 0,883 01	4,286
13	75,35	Fe 0,878 01	4,286

Fig. 12. — Variation du paramètre cristallin du protoxyde de fer en fonction de sa composition chimique.

(Les résultats de Jette et Foote, et de Benard ont été transformés en unités absolues.)

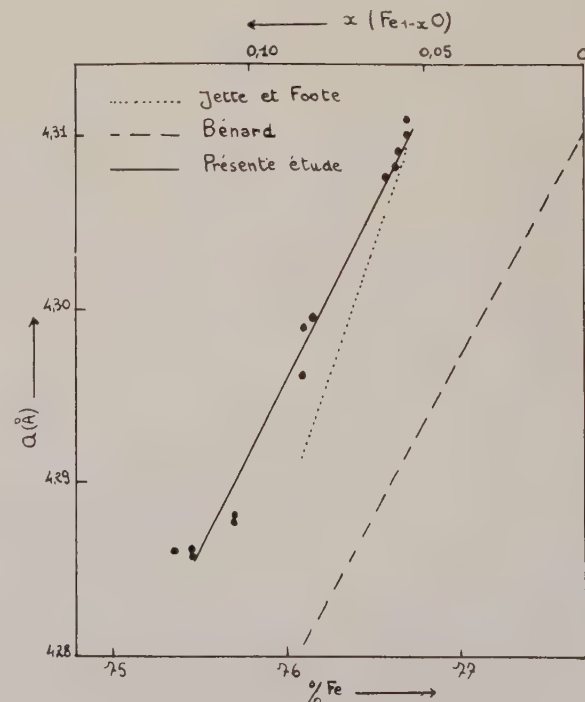


Fig. 13. — Variation du paramètre cristallin de l'oxyde ferreux de composition limite en fonction de la température
(Les résultats de Jette et Foote, de Willis et Rooksby et de Benard, ont été transformés en unités absolues).

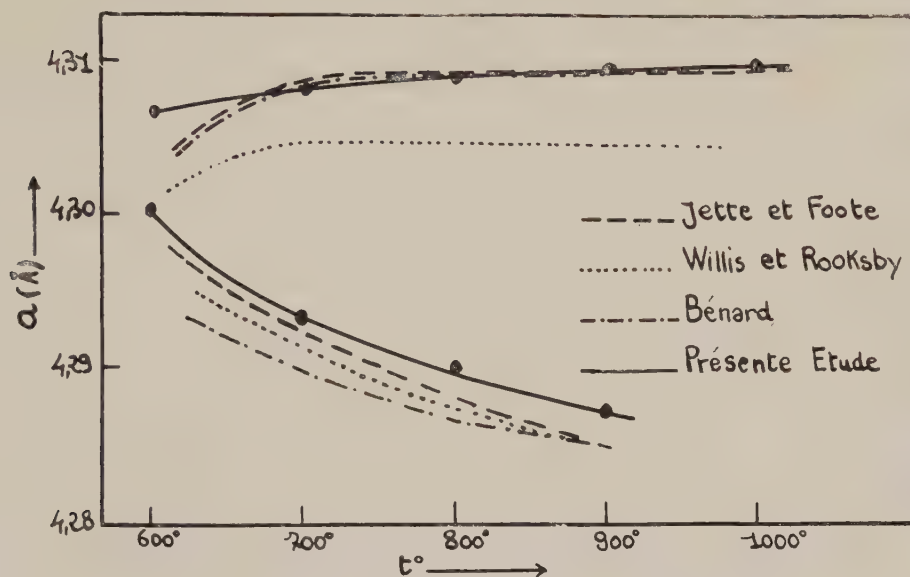


Fig. 14. — Variation du paramètre cristallin du protoxyde de fer en équilibre avec le fer en fonction de la température
(Les résultats de Collongues ont été transformés en unités absolues).

Températures	650°	720°	850°	950°
Présente étude	4,307	4,309	4,310	4,310
Collongues [15] (unités absolues)....	4,306	4,309	4,310	4,311

En confrontant ce diagramme et celui représentant les limites de l'oxyde ferreux dans l'échelle des concentrations en fonction de la température (fig 4), on construit le diagramme représentant la variation du paramètre cristallin du protoxyde de fer en équilibre avec le fer ou la magnétite, en fonction de la température (fig 13).

Les résultats de Jette et Foote, Benard, Willis et Rooksby, Collongues sont également portés sur ces figures (13 et 14).

Il résulte de cette étude :

a) Le paramètre cristallin dépend uniquement de la composition chimique ;

b) La loi de variation du paramètre en fonction de la composition se rapproche de celle établie par Jette et Foote ;

c) Le diagramme représentant les variations des paramètres des oxydes ferreux en équilibre avec le fer ou la magnétite en fonction de la température est identique à ceux établis par Jette et Foote, Benard, Rooksby et Collongues, aux erreurs d'expérience près. L'écart moyen des courbes concernant la phase oxyde ferreux saturé d'oxygène est inférieur à 0,005 Å°.

L'accord est encore meilleur pour les paramètres des oxydes ferreux en équilibre avec le fer.

3) Densités calculées à partir des paramètres cristallins

La loi de variation du paramètre cristallin permet de calculer la densité du protoxyde de fer de composition déterminée.

$$d = \frac{4M}{Na^3}$$

a = arête du cube élémentaire qui contient 4 molécules de protoxyde de fer ;

N = $6.02 \cdot 10^{23}$ nombre d'Avogadro (unités absolues) ;

M = poids moléculaire de l'oxyde ferreux.

Nous avons calculé le poids moléculaire du protoxyde de fer en faisant successivement 2 hypothèses sur l'origine de la non-stoechiométrie :

a) déficit en fer : formule $Fe_{1-x}O_1$

$M = (55,85(1-x) + 16)$;

b) excès d'oxygène : formule Fe_1O_{1+y}

$M = (55,85 + 16(1+y))$.

Les résultats groupés dans le tableau n° 15 sont représentés sur le graphique n° 10.

Les courbes des densités macroscopiques et des densités calculées moyennant l'hypothèse d'un déficit en fer coïncident aux erreurs d'expérience près.

Les courbes de densités macroscopiques et des densités calculées moyennant l'hypothèse d'un excès d'oxygène sont très différentes et possèdent des pentes de signe contraire.

Ces résultats confirment l'hypothèse du déficit en fer et montrent que le réseau du protoxyde de fer a une structure lacunaire. On tient compte de cette structure en développant la formule brute $Fe_{1-x}O_1$ sous la forme :

($\square$ = lacune) $\left[Fe_{1-3x} Fe_{2x} \square_x O_1 \right]$

qui met en évidence la quantité de lacunes, d'ions Fe^{2+} et d'ions Fe^{3+} contenues dans la molécule d'oxyde ferreux [20].

4) Conductivité électrique

La conductivité électrique du protoxyde de fer a été peu étudiée.

Wagner et Koch en 1936 [21] constatent que la conductivité de l'oxyde ferreux en poudre à 1000° varie de $107 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $205 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, tandis que les mesures de Tomlinson et Inouye [22] pour du protoxyde de fer liquide, indiquent une conductivité de :

et de : $170 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 1390°
 $223 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 1490°

Ces résultats ne permettent pas d'établir une loi de correspondance entre la conductivité et la composition chimique.

Nous avons étudié à température constante la variation de la conductivité en fonction de la composition chimique par mesure de la résistance électrique d'un fil de protoxyde de fer en équilibre avec un mélange gazeux $H_2 - H_2O$ de composition variable.

Fig. 15. — Densité du protoxyde de fer en fonction de la composition

a unités absolues	% en fer	d mesurée	dI calculée	dII calculée
4,307 A°	76,57	5,70	5,692	6,06
4,301 A°	76,27	5,64	5,642	6,11
4,290 A°	75,72	5,55	5,562	6,19

dI calculée moyennant l'hypothèse d'un déficit en fer $Fe_{1-x}O_1$.

dII calculée moyennant l'hypothèse d'un excès en oxygène Fe_1O_{1+y} .

La composition chimique du fil de protoxyde préparé par oxydation de fil de fer pur est déterminée au moyen de la surface d'équation

$f(\text{composition}, t, \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}) = 0$ qui représente le domaine d'équilibre de l'oxyde ferreux (cha-

pitre A-I).

Le fil de fer est attaché à chaque extrémité à un fil de platine qui sert de support et de conducteur électrique (fig 16).

Les contacts fer-platine sont réalisés en tordant chaque fil l'un sur l'autre.

Le degré d'oxydation du fil de fer est indiqué par l'évolution de la résistance du fil ; la résistance, très faible, tant que le métal n'est pas oxydé, augmente puis se stabilise quand la transformation est totale.

A chaque température, on fait varier la composition gazeuse en équilibre avec l'oxyde et on mesure les variations de la résistance du fil d'oxyde ferreux en fonction de sa composition.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau n° 17.

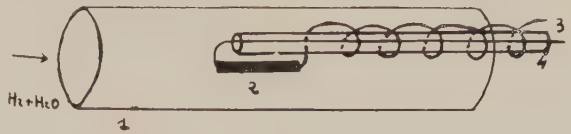
Dans le calcul de la conductivité à partir de

$$C = \frac{l}{R s}$$

la résistance R ($C = \frac{l}{R s}$), la longueur l du
fil d'oxyde a été prise égale à la longueur du
fil de fer et la section s a été calculée au moyen
de la valeur de la densité.

La section réelle du fil d'oxyde ne peut être
définie avec exactitude pour deux raisons :

Fig. 16. — Mesure de la conductivité électrique



- 1 four laboratoire réglé à température constante
- 2 fil de protoxyde de fer
- 3 fils de platine conducteurs
- 4 tube de silice servant de support et de gaine isolante

Fig. 17. — Résultats expérimentaux de la conductivité électrique du protoxyde de fer

				Fe ²⁺ +Fe ³⁺		Section: Résistance: Conductivité:						
N°	Fil de fer	t°	% H ₂	Fe ²⁺	Fe _{1-x} O ₁	x10 ²	Densité	10 ⁴ cm ²	en ohms	ohm ⁻¹ cm ⁻¹	K = $\frac{C}{x}$	
1												
2	φ = 0,02 cm	810	44,3	1,225	Fe 0,916	01	8,40	5,61	4,39	60,0	147	1750
3	L = 3,86 cm	810	33,5	1,280	Fe 0,903	01	9,70	5,56	4,42	52,0	168	1740
4	"	810	61,0	1,142	Fe 0,943	01	5,75	5,70	4,31	88,0	101	1755
5	"	810	54,1	1,180	Fe 0,929	01	7,05	5,66	4,34	72,0	123,5	1750
6	"	810	47,5	1,213	Fe 0,920	01	8,05	5,60	4,37	62,0	142	1760
7	"	810	64,5	1,130	Fe 0,945	01	5,50	5,73	4,28	92,0	98	1770
8	φ = 0,02 cm	810	53,2	1,185	Fe 0,928	01	7,20	5,66	4,34	94,0	126	1755
9	L = 5,15 cm	810	44,2	1,225	Fe 0,916	01	8,40	5,61	4,39	79,0	148	1760
10	"	810	35,1	1,270	Fe 0,905	01	9,50	5,57	4,41	70,0	166	1750
11	φ = 0,04 cm	810	46,6	1,215	Fe 0,919	01	8,10	5,62	4,37	24,7	141	1740
12	L = 6,10 cm	810	62,0	1,135	Fe 0,940	01	5,60	5,72	4,37	35,2	100	1780
13	"	810	33,6	1,280	Fe 0,903	01	9,75	5,56	4,42	20,2	169	1735
14	φ = 0,02 cm	916	45,1	1,200	Fe 0,923	01	7,70	5,64	4,35	86,0	138	1790
15	L = 5,15 cm	916	55,8	1,150	Fe 0,939	01	6,10	5,70	4,30	109,0	110	1800
16	"	916	37,5	1,238	Fe 0,913	01	8,70	5,59	4,39	74,0	157	1810
17	"	916	29,5	1,285	Fe 0,901	01	9,90	5,55	4,42	65,5	178	1790
18	φ = 0,02 cm	692	61,4	1,210	Fe 0,922	01	7,85	5,63	4,37	93,5	126	1600
19	L = 5,15 cm	692	53,1	1,250	Fe 0,911	01	8,90	5,58	4,41	83,5	140	1580
20	"	692	68,9	1,153	Fe 0,937	01	6,30	5,70	4,30	118,5	102	1610
21	φ = 0,04 cm	692	61,5	1,210	Fe 0,922	01	7,85	5,63	4,37	27,7	125	1590
22	L = 6,10 cm	692	53,9	1,240	Fe 0,913	01	8,70	5,60	4,37	25,3	137	1580
23	"	692	68,9	1,153	Fe 0,937	01	6,30	5,70	4,37	34,2	103	1620
24	φ = 0,02 cm	632	69,0	1,192	Fe 0,926	01	7,40	5,65	4,34	110,0	108	1460
25	L = 5,15 cm	632	62,0	1,233	Fe 0,913	01	8,70	5,61	4,39	92,0	127	1460
26	φ = 0,02 cm	1000	54,5	1,145	Fe 0,940	01	6,00	5,70	4,30	109,0	110	1830
27	L = 5,15 cm	1000	44,3	1,185	Fe 0,927	01	7,25	5,66	4,34	90,0	132	1820
28	φ = 0,04 cm	1000	55,2	1,142	Fe 0,942	01	5,80	5,71	4,37	30,6	115	1980
29	L = 6,10 cm	1000	45,6	1,180	Fe 0,929	01	7,05	5,66	4,37	25,1	140	1990
30	"	1000	31,5	1,250	Fe 0,911	01	8,90	5,58	4,42	18,7	184	2030

Le rapport $K = \frac{C}{x}$ ne dépend pas de la section du fil de fer de départ au-dessous de 920° (nos 1 à 24).

Au-dessus de cette température, l'influence du frittage des grains de protoxyde devient plus importante et la valeur de $K = \frac{C}{x}$ est différente suivant la section du fil de fer de départ (nos 25 à 29) :

$$K (t = 1000^\circ \quad \phi = 0,02 \text{ cm}) = 1825$$

$$K (t = 1000^\circ \quad \phi = 0,04 \text{ cm}) = 1990$$

Pour chaque fil cependant, la loi $C = Kx$ reste vérifiée.

— La section apparente dépend de la température par suite de l'état de frittage de l'oxyde.

— La section apparente est plus grande que la section théorique calculée à partir de la densité ;

Par conséquent, la section réelle du fil d'oxyde ne peut être déterminée qu'à un facteur près à une température fixée. C'est pourquoi nous avons utilisé la section théorique calculée à partir de la densité.

Dans ces conditions, les résultats expérimentaux montrent, qu'à température constante, la variation de conductivité de l'oxyde ferreux de formule Fe_{1-x}O est proportionnelle à la concentration en lacunes de fer et suit la loi :

$$C_{\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}} = Kx$$

x = concentration en lacunes de fer dans le protoxyde de formule Fe_{1-x}O ;

K = coefficient de proportionnalité qui ne dépend que de la température.

Le graphique n° 18 représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en lacunes à diverses températures. On obtient une famille de droites passant par l'origine.

La variation du coefficient K en fonction de la température ne peut être déterminée qu'à un facteur près, car la section du fil est fonction de l'état de frittage de l'oxyde (fig 19).

5) Point de fusion

Le point de fusion du protoxyde de fer a fait l'objet de plusieurs déterminations [5] [23] [24], mais l'étude de sa variation en fonction de la composition chimique n'a pas été entreprise.

Nous avons mesuré la température de fusion d'un fil d'oxyde ferreux de composition connue.

Fig. 18. — Variation de la conductivité électrique du protoxyde de fer en fonction de la composition chimique (x de Fe_{1-x}O)

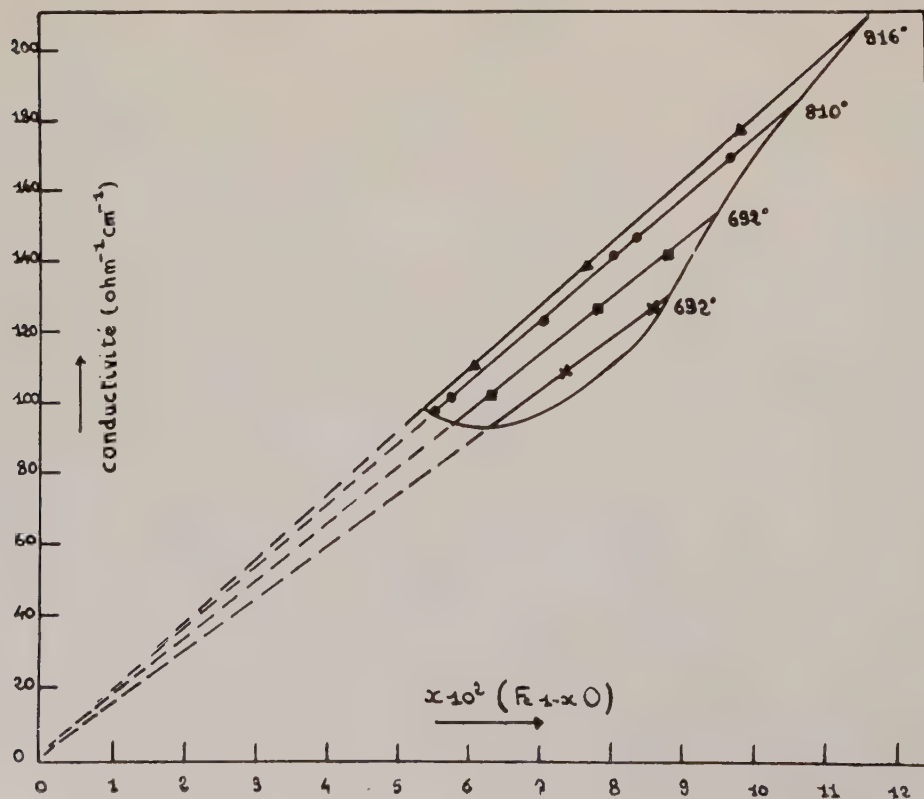
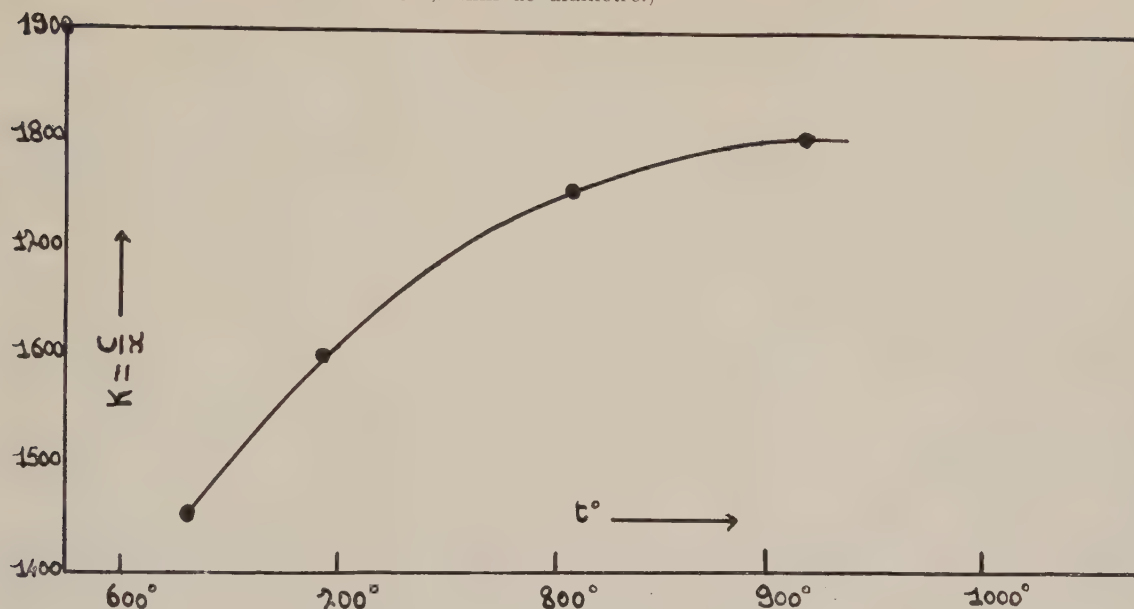


Fig. 19. — Variation de K en fonction de la température ($C = Kx$)
(Les valeurs de K portées sur le graphique sont celles obtenues par oxydation d'un fil de fer de 0,2 mm de diamètre.)



Un fil de fer pur, d'une longueur de 7 à 8 mm, est soutenu horizontalement par ses extrémités par deux fils de platine.

Deux soudures d'un couple platine-platine Rhodié à 10 % sont disposées de part et d'autre du fil de fer (fig 20).

L'ensemble est soutenu par de petits tubes de quartz et de porcelaine.

On transforme le fil de fer en fil d'oxyde vers 1 300° en utilisant un four à résistance de molybdène, dans un mélange gazeux $H_2 - H_2O$ de composition connue.

Lorsque l'équilibre est atteint, on augmente progressivement la température du four de 2 degrés par minute, jusqu'à fusion du fil d'oxyde.

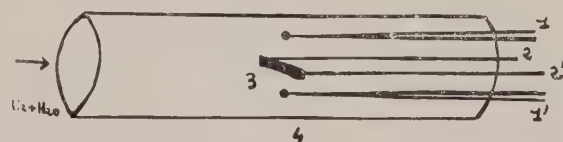
On s'aperçoit de la fusion en faisant passer un courant électrique de quelques milli-am-pères dans le circuit (fil de platine, fil d'oxyde ferreux, fil de platine). Ce courant, d'une intensité très faible, n'apporte qu'un échauffement tout à fait négligeable au fil d'oxyde ferreux.

La coupure de ce circuit indique la fusion du fil de protoxyde.

On mesure, à ce moment, la température correspondant au point de fusion à $\pm 1^{\circ}$ près.

L'étalonnage du couple est vérifié par fusion d'un fil d'argent en atmosphère réductrice.

Fig. 20. — Mesure du point de fusion



- 1, 1' couples platine-platine rhodié à 10 %
- 2, 2' fils de platine conducteurs
- 3 fil de protoxyde de fer
- 4 four laboratoire

En réalité, 1, 1', 2, 2' sont enfermés dans des petits tubes de porcelaine qui servent de supports et de gaines isolantes

La composition chimique du fil d'oxyde ferreux est déterminée par extrapolation jusqu'au point de fusion de la surface d'équation

$$f(\text{composition}, t, \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}) = 0 \text{ qui représente}$$

le domaine d'équilibre du protoxyde de fer (chapitre A-I). Cette extrapolation est d'autant plus légitime que les courbes d'égale composition gazeuse sont au-dessus de 1 100° sensiblement parallèles à l'axe des températures (fig 4).

Nous avons groupé les résultats expérimentaux obtenus pour 3 oxydes ferreux de composition différente dans le tableau n° 21.

Pour chaque composition, on a effectué 5 mesures dont on a pris la moyenne (dispersion des résultats $\pm 3^\circ$).

Il en résulte que le point de fusion du protoxyde de fer varie très peu en fonction de la composition chimique.

Fig. 21. — Variation du point de fusion en fonction de la composition chimique

Formule	Fe 0,932 O1	Fe 0,910 O1	Fe 0,890 O1
Température de fusion	1 378°	1 382°	1 387°

CHAPITRE B

PROTOXYDE DE FER PREPARE PAR VOIE SOLIDE

Le protoxyde de fer préparé par réaction par voie solide a été étudié par Jette et Foote [14] en 1933 et par Benard [9] en 1949 par deux méthodes différentes ; les limites du domaine de l'oxyde ferreux dans le diagramme fer-oxygène sont déterminées par Jette et Foote par étude aux rayons X, tandis que Benard utilise l'analyse chimique des produits obtenus après séparation magnétique de l'excès de fer ou de magnétite en équilibre avec le protoxyde.

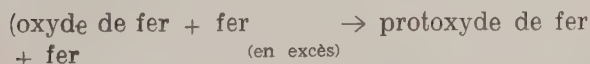
Les résultats de ces auteurs sont différents :

La limite du côté fer se situe, d'après Jette et Foote, à 76,70 % de fer (formule $\text{Fe}_{0,946}\text{O}_1$) et d'après Benard, à l'oxyde ferreux stoechiométrique (FeO , % en fer = 77,7).

En raison de ce désaccord, nous avons d'une part déterminé la position dans le diagramme fer-oxygène, de la limite côté fer (I) et de l'autre, étudié le mécanisme de la réaction en tube scellé (II).

I. — COMPOSITION CHIMIQUE DE L'OXYDE FERREUX EN EQUILIBRE AVEC LE FER

Le protoxyde de fer en équilibre avec le fer est préparé par réaction par voie solide suivant le schéma :



L'excès de fer métal est éliminé par emploi de la méthode chimique utilisée pour l'analyse du fer sous ses 3 états (*), puis l'oxyde ferreux est analysé chimiquement.

1) Expériences

Nous avons préparé des mélanges intimes d'oxyde de fer et de fer métal contenant un important excès de fer compris entre 10 et 50 %.

oxyde de fer = oxyde ferrique, magnétite ou
protoxyde de fer riche en oxygène ;
fer métal = fer réduit ou fer excarbonylé.

Chaque mélange est débarrassé des gaz absorbés et scellé sous un vide inférieur à 10^{-3} mm de mercure dans un tube de quartz transparent de très faible diamètre (ϕ intérieur de l'ordre de 2 mm).

Les tubes scellés sont portés à des températures comprises entre 570° et 950° pendant des temps variant de 12 à 72 heures.

$t > 570^\circ$ pour être dans le domaine du protoxyde de fer ;

$t < 950^\circ$ pour éviter la réaction de l'oxyde ferreux sur la silice avec formation de fayalite.

A la sortie du four, les tubes sont trempés par immersion dans de l'eau salée froide.

Grâce à l'emploi de tubes de quartz de très faible diamètre, le refroidissement est rapide. On constate qu'en moins de 3 à 4 secondes le tube s'est mis en équilibre thermique avec l'eau.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'un petit cylindre fritté de couleur variable entre le noir et le gris suivant la quantité de fer métal restant à côté du protoxyde.

Le fer métal est éliminé par emploi de la méthode chimique utilisée pour l'analyse du fer sous ses 3 états (*) qui permet d'obtenir le protoxyde à l'état pur.

L'oxyde ferreux est dissous dans l'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) à froid, puis analysé chimiquement comme le protoxyde préparé par voie gazeuse.

Les résultats sont groupés dans le tableau n° 22.

Les limites du domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène obtenues par

* Dosage du fer sous ses 3 états — partie II.

* Dosage du fer sous ses 3 états — partie II.

voie gazeuse d'une part, et par voie solide de l'autre, sont indiquées sur le graphique n° 23.

On constate que :

a) La composition chimique du protoxyde en équilibre avec le fer est indépendante de la nature de l'oxyde de fer pourvu qu'il y ait un excès de fer dans le mélange de départ ;

b) La limite du domaine du protoxyde de fer préparé par voie solide dans le diagramme fer-oxygène est identique à celle obtenue par préparation par voie gazeuse.

L'identité des résultats obtenus par les deux méthodes de préparation est confirmée par la détermination du paramètre cristallin par les rayons X.

a Fe 0,946 O 1 = 4.310 A° dans les deux méthodes (unités absolues). Cette limite se situe à 900° à 76,70 % de fer (formule Fe 0,946 O 1).

Les corps contenant une quantité de fer supérieure à 76,70 % se sont révélés, après analyse, comme des mélanges de Fe 0,946 O 1 et de fer métal.

Par conséquent, la préparation par voie solide du protoxyde de fer stoechiométrique (% en fer = 77,7) ne peut être réalisée.

2) Discussion des résultats

L'étude du dosage du fer sous ses 3 états (*) montre que le protoxyde de fer reste inaltéré pendant l'élimination du fer métal qui est totale à plus de 99,9 %. La composition du protoxyde de fer en équilibre avec le fer est déterminée de façon rigoureuse par analyse chimique.

L'expérience montre qu'il est nécessaire de réaliser des trempes brutales pour obtenir un protoxyde de fer non magnétique.

Ce refroidissement très rapide est obtenu par l'emploi de tubes de quartz de diamètre très étroit (ϕ de l'ordre de 2 mm).

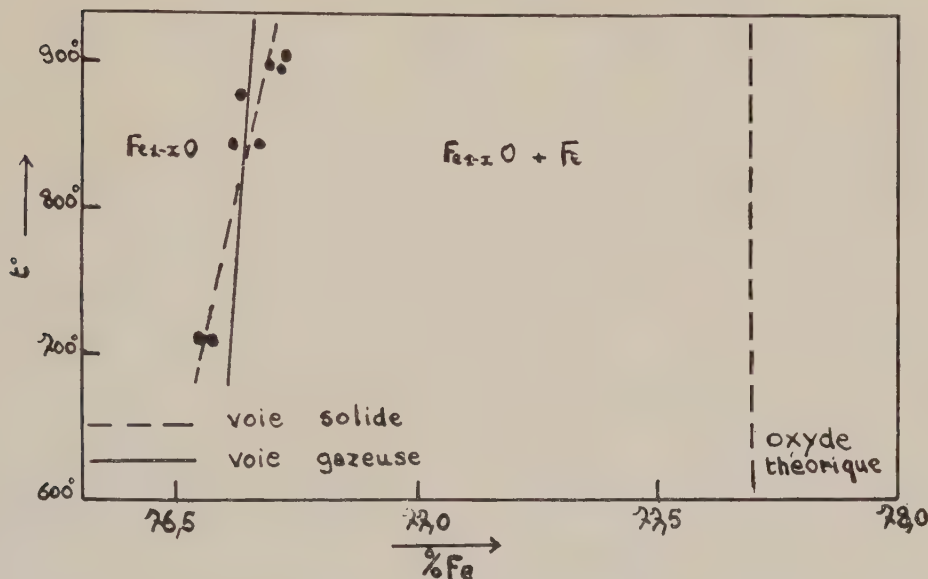
Si la préparation est conduite dans des tubes plus gros (ϕ de 6 à 12 mm), le protoxyde de fer présente un faible ferromagnétisme.

Fig. 22. — Résultats expérimentaux de la préparation par voie solide de l'oxyde ferreux en équilibre avec le fer

N°	t°	Durée de chauffe en heures	Oxyde de départ	Fer en excès	Pression initiale en mm Hg	% Fe (oxyde ferreux)	Formule	Paramètre (unités absolues) en A°	Résultats obtenus par préparation dans un mélange H ₂ — H ₂ O
1	711	48	ferreux	excarbonylé	10-3	76,57	Fe 0,939 O ₁	4,207 (5)	76,62
2	711	64	ferrique	excarbonylé	10-3	76,55	Fe 0,938 O ₁		76,62
3	840	10	ferrique	réduit	10-3	76,67	Fe 0,944 O ₁		76,64
4	840	16	ferreux	réduit	10-4	76,62	Fe 0,940 O ₁		76,64
5	870	16	ferreux	réduit	10-3	76,64	Fe 0,942 O ₁		76,65
6	895	22	magnétite	réduit	10-3	76,71	Fe 0,947 O ₁	4,310 (0)	76,69
7	895	46	magnétite	réduit	10-3	76,70	Fe 0,946 O ₁	4,310 (5)	76,69
8	900	12	ferrique	réduit	10-3	76,74	Fe 0,948 O ₁		76,69

* Dosage du fer sous ses 3 états — partie II.

Fig. 23. — Limite côté fer du domaine de stabilité de l'oxyde ferreux déterminée par préparation dans un mélange $H_2 - H_2O$ et par réaction par voie solide.



L'analyse chimique indique une composition plus riche en oxygène que celle de l'oxyde ferreux de composition limite côté fer.

La trempe du tube de quartz n'est pas assez rapide ; il apparaît durant le refroidissement une petite quantité de magnétite qui perturbe l'analyse chimique.

Il en est de même pour les expériences réalisées au-dessus de 950°.

Pour éviter la réaction de l'oxyde de fer sur la silice, nous avons enfermé le mélange (oxyde de fer + fer) dans un petit cylindre de platine, placé lui-même dans un tube de silice de 8 mm de diamètre intérieur.

Les expériences effectuées entre 950° et 1 200° conduisent à la préparation de protoxydes de fer souillés d'une petite quantité de magnétite qui apparaît durant la trempe. L'analyse chimique du produit obtenu après élimination du fer indique une composition plus riche en oxygène que la limite déterminée par voie gazeuse.

Il n'est pas possible d'employer des tubes de quartz plus fins par suite de l'encombrement du cylindre de platine.

Il est à noter que l'existence possible d'une faible porosité du quartz à haute température

ne gêne pas la réaction par voie solide dans le cas d'un mélange contenant un excès de fer métal qui joue le rôle de piège à oxygène (P oxygène à 800° = 0,2510⁻²⁰ mm Hg, voir B-II). On ne peut d'ailleurs envisager d'éliminer l'influence de la porosité du quartz, par l'emploi d'une double enveloppe, car la trempe deviendrait très mauvaise.

II. — MECANISME DE LA REACTION EN TUBE SCELLE

La réaction d'un mélange (oxyde de fer + fer) dans un tube scellé sous vide, après dégazage sous un vide inférieur à 10⁻³ mm de mercure, n'est pas uniquement une réaction par voie solide, mais la somme de 2 réactions distinctes conduisant chacune à la préparation du même composé (oxyde ferreux en équilibre avec le fer).

- 1) réaction par l'intermédiaire d'une phase gazeuse oxydo-réductrice ;
- 2) réaction à l'état solide.

1) Existence de la réaction par l'intermédiaire d'une phase gazeuse

a) *Expériences.* — On introduit dans un tube de quartz transparent de 2 mm de diamètre

une petite quantité d'oxyde de fer, puis séparé par un tampon de laine de quartz du fer métal en excès par rapport à la formation de d'oxyde ferreux de composition limite.

oxyde de fer = oxyde ferrique, magnétite ou protoxyde riche en oxygène ;
fer = fer réduit, fer excarbonylé ou fil de fer.

Le tube de quartz, muni à son extrémité d'un rodage n° 000, est débarrassé des gaz absorbés sous un vide de 10^{-4} mm de mercure à une température comprise entre 400° et 800° pendant des temps variant entre une demi-heure et 4 heures.

Le tube est scellé sous vide, chauffé pendant 15 heures à 800° , puis trempé brutalement dans de l'eau froide.

On constate une modification importante du système.

1) Du côté oxyde de fer, on obtient le protoxyde de composition limite (Fe 0,946 O 1) quelle que soit la nature de l'oxyde de départ ;

2) Du côté fer, on obtient un mélange de fer métal et d'oxyde ferreux de composition limite, comme le montre la méthode chimique d'analyse du fer sous ses 3 états.

Les résultats restent identiques quelles que soient les précautions prises, en particulier dans les cas suivants :

- dégazage plus soigneux,
- dégazages successifs,
- fermeture du tube en laissant celui-ci à 800° sous un vide de 10^{-4} mm de mercure,
- emploi d'une double enveloppe,
- emploi de fer et d'oxydes de fer de provenances différentes,
- expériences réalisées sous pression réduite d'air ou d'hydrogène secs.

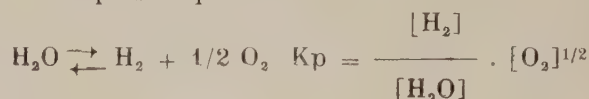
b) *Interprétation des résultats.* — La réaction entre l'oxyde de fer et le fer a lieu bien que ces 2 corps soient séparés par un tampon de laine de quartz.

L'hypothèse d'un transport direct de l'oxygène de l'oxyde au fer, analogue à une distillation d'oxygène, ne peut être retenue.

La magnétite se serait transformée en protoxyde suivant l'équilibre :



La pression partielle d'oxygène est calculable d'après l'équilibre :



et :

$$P_{\text{O}_2} = K_p^2 \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} \right)^2 \quad K_p = 10^{-10} \text{ mm de}$$

mercure à 800°

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 0,52 \text{ (constante à } 800^{\circ} \text{ de l'équilibre de Chaudron)}$$



donc :

$$P_{\text{O}_2} = 0,25 \cdot 10^{-20} \text{ mm de mercure.}$$

Le transport direct de l'oxygène de la magnétite au fer est donc infiniment lent.

L'hypothèse d'un transport de l'oxygène par l'intermédiaire d'une phase gazeuse oxydo-réductrice est confirmée par l'expérience suivante :

Un tube de silice transparente contenant de la magnétite et du fer séparés par un tampon de laine de quartz est dégazé et scellé comme précédemment.

Le tube est porté à 800° en conservant constamment une extrémité du tube plongée dans de l'air liquide.

Aussi longue que soit la durée du chauffage à 800° , le système reste inchangé.

L'expérience réalisée en plongeant l'extrémité du tube dans un mélange neige carbonique-acétone conduit aux mêmes résultats négatifs, à condition que la durée de chauffage ne dépasse pas une dizaine d'heures.

Le tableau des valeurs des pressions de vapeur saturante de vapeur d'eau et du CO_2 à -180° et -80° montre que le véhicule transporteur d'oxygène est la vapeur d'eau.

$$t_c = -180^{\circ} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-21} \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{-5} \text{ mm Hg}$$

$$t_c = -80^{\circ} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{CO}_2} \text{ de l'ordre de 1 atmosphère.}$$

Si le CO_2 était responsable du transport de l'oxygène, la vitesse d'évolution du système

(fer + magnétite séparés) ne serait pas modifiée par piégeage de la phase gazeuse à -80°C .

On réalise une préparation du protoxyde de fer en équilibre avec le fer par l'intermédiaire d'un mélange gazeux $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sous une pression très faible.

2) Existence de la réaction par voie solide

L'existence simultanée de la réaction par voie solide est mise en évidence par l'expérience suivante :

On introduit un mélange de fer et d'oxyde de fer dans un tube de silice transparente de 4 mm de diamètre. Le tube, débarrassé des gaz absorbés par chauffage à 800° pendant 10 minutes sous un vide de 10^{-3} mm de mercure, est scellé sous vide. On porte la partie du tube contenant le mélange (oxyde de fer + fer) à 800° pendant 15 heures en conservant une extrémité du tube constamment plongée dans de l'air liquide afin de piéger toute trace d'eau. Le tube est ensuite trempé brutalement.

Le produit obtenu, après élimination du fer métal par la méthode chimique du dosage du fer sous ses 3 états, est du protoxyde de fer de composition limite côté fer, de formule $\text{Fe } 0,946 \text{ O } 1$.

Il y a réaction directe du fer sur l'oxyde de fer (réaction par voie solide). La réaction par l'intermédiaire des traces d'eau n'a pu se produire ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ à $180^{\circ} = 10^{-3}$ mm de mercure).

On constate que la limite côté fer du domaine du protoxyde de fer à 300° obtenue par réaction par voie solide est identique à la limite obtenue par réaction par l'intermédiaire

d'une phase gazeuse oxydo-réductrice (à 800° , % en fer = 76,70, $\text{Fe } 0,946 \text{ O } 1$).

III. — CONCLUSIONS

Le mélange oxyde de fer + fer en excès porté à température supérieure à 570° dans un tube de silice scellé sous un vide de 10^{-3} mm de mercure, après dégazage préalable, réagit en donnant à l'équilibre un mélange de fer et de protoxyde de fer de composition limite côté fer.

Aussi soigneux que soit le dégazage effectué sous un vide de 10^{-3} mm de mercure, cette réaction est la somme de 2 réactions d'importance sensiblement égale :

- a) réaction par voie solide,
- b) réaction par l'intermédiaire du véhicule gazeux constitué par les traces d'eau restant après le dégazage.

Ces 2 réactions conduisent à la préparation du même composé : le protoxyde de fer en équilibre avec le fer à la température de préparation.

On supprime la réaction par l'intermédiaire de la phase gazeuse en piégeant les traces d'eau dans de l'air liquide.

La limite côté fer du protoxyde préparé par voie solide est identique à celle obtenue par l'intermédiaire d'une phase gazeuse (% en fer = 76,70 $\text{Fe } 0,946 \text{ O } 1$ à 800°).

Il a été impossible de préparer un protoxyde de fer en équilibre avec le fer métal, contenant un pourcentage en fer supérieur à 76,70 %, ce qui est conforme aux résultats de Jette et Foote.

CHAPITRE C

**DETERMINATION DU DOMAINE DU PROTOXYDE DE FER
PAR MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE**

La méthode de détermination de la relation
 $f(\text{composition } t, \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}) = 0$ au moyen de

l'analyse chimique n'est rigoureuse que dans le cas où le protoxyde préparé est pur et monphasé.

Les préparations obtenues dans une atmos-

phère gazeuse de rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > 4$

($t > 900^\circ$) sont faiblement magnétiques par suite de la présence d'une faible quantité de magnétite (chapitre A-I).

L'apparition de magnétite subsiste quelle que soit la rapidité de la trempe.

On retrouve le fait déjà signalé par V. Cirilli [25], Himmel, Mehl et Birchenall [28], Benard [27] [26] : les protoxydes riches en oxygène ne peuvent être obtenus monphasés à température ordinaire.

L'analyse chimique du protoxyde trempé, perturbée par la présence de la magnétite indique une composition plus riche en oxygène que celle de l'oxyde existant à haute température.

Il en résulte que le domaine de stabilité du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène, déterminé par analyse chimique est trop étendu au-dessus de 900° du côté oxygène (diagramme proposé par Darken et Gurry [6]).

On supprime l'erreur due à la présence de la magnétite en calculant la composition du protoxyde riche en oxygène sans le sortir de son domaine d'équilibre par mesure des variations de sa conductivité électrique.

1) Principe

L'étude des variations des propriétés physiques du protoxyde de fer montre qu'à tempé-

rature constante, la variation de la conductivité de l'oxyde ferreux de formule $Fe_{1-x}O_1$ est donnée par la loi $C = Kx$.

($K =$ constante qui ne dépend que de la température.)

Inversement, la valeur de la conductivité permet de calculer x et par suite, la composition chimique du protoxyde de fer.

On étudie à température constante la variation de résistance d'un fil d'oxyde ferreux de formule $Fe(1-x)O_1$ en équilibre avec un mélange $H_2 - H_2O$ de composition variable. A température constante, la longueur et la section du fil restent sensiblement constantes (D'où, en désignant par R la résistance du fil d'oxyde :

$$1/R_{ohm} = K'x \text{ et } x = 1/K'R$$

La constante K' est calculée à partir de mesures faites sur le même fil, à la même température, mais avec des teneurs en vapeur d'eau assez faibles pour que l'on obtienne à température ordinaire un protoxyde monphasé dont on connaît avec certitude la composition.

La méthode permet, en outre, de déterminer à température constante les limites du domaine de stabilité de l'oxyde ferreux en fonction

du rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ et de retrouver les résultats de G. Chaudron [1].

La position du domaine du protoxyde dans l'échelle des concentrations dépend du choix de la constante K' .

* En toute rigueur, la section théorique calculée à partir des densités varie légèrement avec la composition. Mais, comme on ignore d'une part la valeur de la section réelle et, de l'autre, l'influence des variations de densités sur la section réelle, nous avons admis que la section moyenne reste sensiblement constante à température constante.

$$K' = \frac{1}{xR};$$

$$\left| \frac{\Delta K'}{K'} \right| = \left| \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right|$$

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{0,5}{100} \text{ (analyse chimique) ;}$$

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \frac{1}{100} \text{ et } \left| \frac{\Delta K'}{K'} \right| = \frac{1,5}{100}$$

Le tableau de correspondance entre x et le pourcentage en fer (fig 3) montre qu'une erreur de 1,5 % sur la constante K' entraîne une erreur systématique de 0,06 % sur le pourcentage en fer.

Une fois la constante K' fixée, les variations de x sont mesurées à 1/100 près (erreur sur le pourcentage en fer < 0,04 %).

La méthode permet une mesure continue des variations de la composition chimique du pro-

toxyde de fer réalisée avec une précision comparable à celle obtenue par analyse chimique.

Les limites du domaine de l'oxyde ferreux dans le diagramme fer-oxygène sont déterminées avec une erreur inférieure à $\pm 0,06$ % en fer.

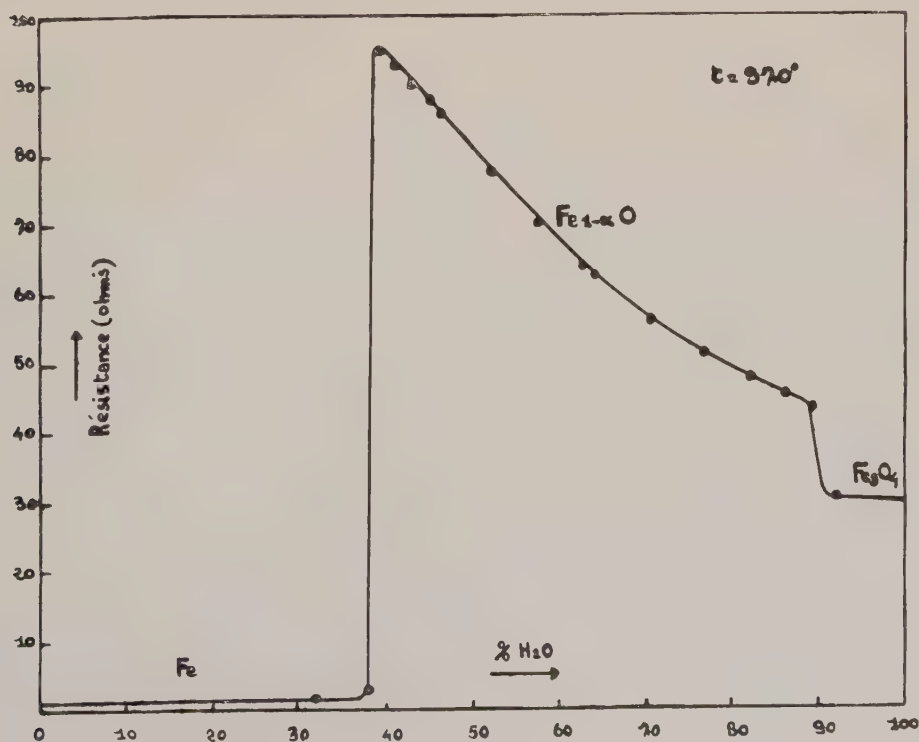
2) Résultats

On réalise une expérience analogue à la mesure de la conductivité d'un fil d'oxyde ferreux de formule connue (chapitre A-II-4), en utilisant du fil de fer Merck de 2/10 mm de diamètre.

On a observé que les fils de protoxyde préparés à partir de fils de fer longuement chauffés dans un courant d'hydrogène avant d'être oxydés sont plus solides que ceux préparés par oxydation directe de fil de fer. Ceci doit être attribué à une décarburation du métal.

Nous avons suivi les variations de résistance de fils de protoxydes de fer préparés à 14 températures différentes comprises entre 630° et 1 230°.

Fig. 24. — Variation de la résistance d'un fil de protoxyde de fer à 970° en fonction du % en eau



A chaque température, nous avons obtenu une courbe $R = f\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)$ représentant les

variations de la résistance en fonction de la composition du mélange gazeux (fig 24)

Les limites du domaine de stabilité sont indiquées par les discontinuités de cette courbe.

Les résultats sont groupés dans les tableaux nos 25 et 26. La surface d'équation $f\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, t\right) = 0$ qui représente le do-

maine d'équilibre du protoxyde de fer, est définie par la projection des courbes de même composition gazeuse (tableau n° 26) sur le plan température, composition chimique (fig 27) (diagramme fer-oxygène).

L'examen des résultats indique les points suivants :

a) Pour des mélanges gazeux de rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} < 4$, on retrouve les résultats fournis

par l'analyse chimique des protoxydes monophasés préparés par l'intermédiaire d'un mélange gazeux et par voie sche ;

b) La composition chimique des protoxydes de fer en équilibre avec des mélanges gazeux de rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > 4$ et les courbes d'égale composition gazeuse correspondantes sont déterminées avec précision.

On en déduit une correction dans le tracé et la position du domaine de l'oxyde ferreux dans le diagramme fer-oxygène au-dessus de 900° du côté oxygène.

Le domaine du protoxyde de fer est beaucoup moins étendu du côté oxygène que celui établi par les expériences de Darken et Gurry [6].

L'oxyde le plus riche en oxygène correspond à la formule $Fe\ 0,875\ O\ 1$ à 1100° (% en fer = 75,30) avec une dispersion des résultats inférieure à $\pm 0,06$ % en fer.

c) La composition chimique de l'oxyde ferreux en équilibre avec le fer est calculée avec

une dispersion des résultats inférieure à $\pm 0,03$ % en fer. L'oxyde le plus riche en fer correspond à la formule $Fe\ 0,946\ O\ 1$ au-dessus de 800°.

3) Evolution de la composition du protoxyde de fer durant la trempe

La forme de la surface d'équation :

$$f\left(\text{composition}, t, \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) = 0$$

qui représente le domaine d'équilibre de l'oxyde ferreux permet d'expliquer pourquoi il n'a pas été possible de préparer à l'état pur les protoxydes en équilibre au-dessus de 900° avec

des mélanges gazeux de rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > 4$.

Examinons ce qui se passe durant la trempe d'un protoxyde de fer en équilibre à température t avec une atmosphère gazeuse de composition constante.

Durant le refroidissement dans le domaine de l'oxyde ferreux, le produit suit sensiblement une courbe de même composition chimique qui, au-dessus de 900°, n'est pas très différente de la courbe de même composition gazeuse (fig 27)

Deux cas à considérer suivant la valeur du rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$:

$$a) \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} < 4.$$

Si t est supérieur à 900°, le passage rapide de t à 900° tout en restant dans le domaine de l'oxyde ferreux n'entraîne aucune variation sensible de la composition chimique, car les courbes de même composition gazeuse et de même composition chimique sont presque identiques.

Au-dessous de 900°, les vitesses de transformation sont plus lentes et l'oxyde ferreux conserve sa composition à l'équilibre.

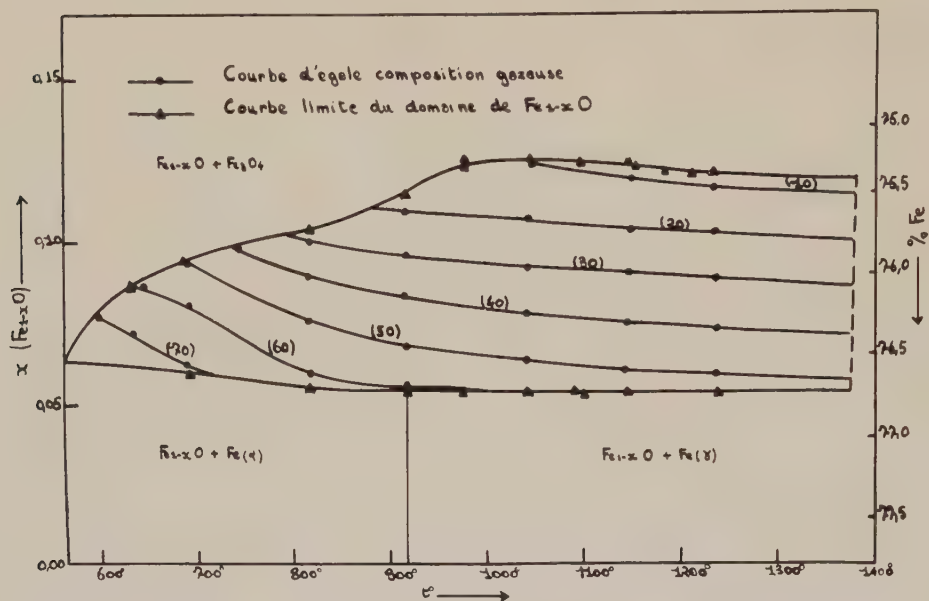
La faible quantité d'impuretés ferromagnétiques contenues dans l'oxyde trempé (fer + magnétite $< 0,2$ %) indique que le passage à travers la zone de la magnétite s'est effectué

Fig. 27. — Projection du domaine du protoxyde de fer sur le plan t , composition chimique (diagramme fer-oxygène).

Courbes d'égale composition gazeuse exprimée en % H_2 .

(Détermination par mesure de conductivité électrique.)

Le domaine est limité par la courbe de fusion (chapitre A-II-5).



Domaine du protoxyde de fer dans l'espace

(Température, % en hydrogène, composition chimique définie par x de $(Fe\ 1-x\ 01)$).

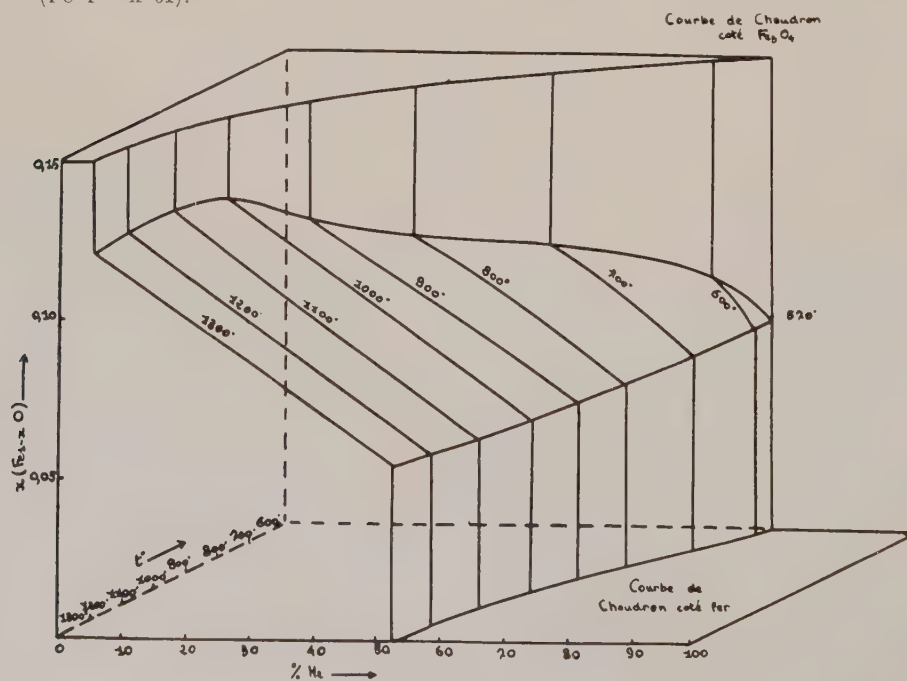
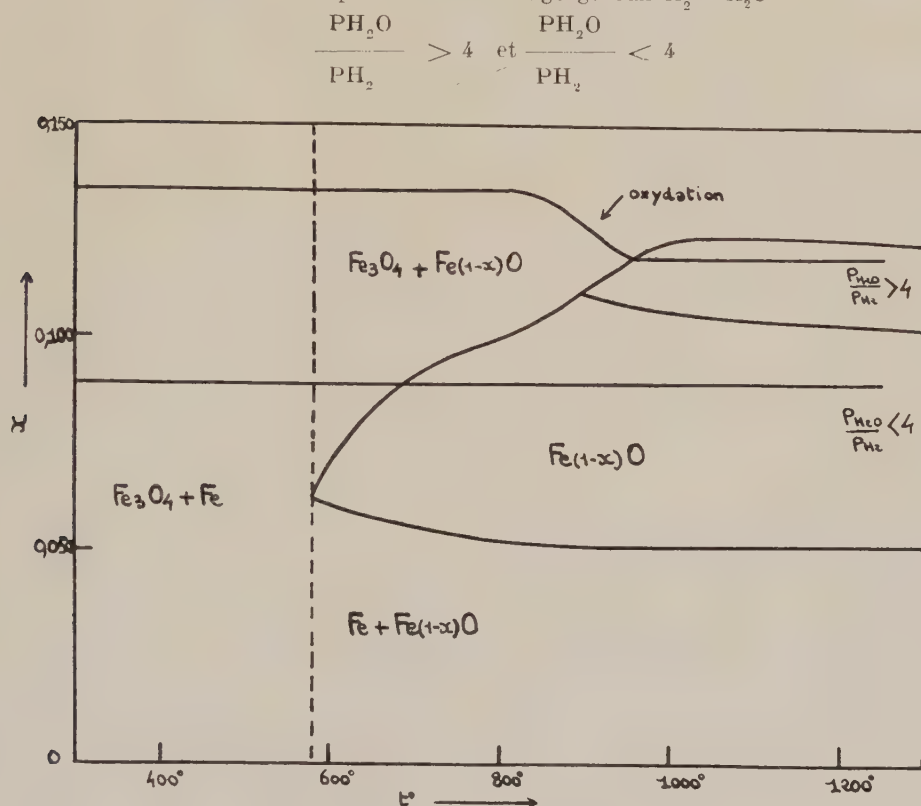


Fig. 28. — Variation de la composition du protoxyde de fer durant la trempe suivant la composition du mélange gazeux $H_2 - H_2O$ 

sans oxydation et que la réaction de décomposition au-dessous de 570° n'a pas eu lieu.

$$b) \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > 4.$$

La température d'équilibre est supérieure à 900° . La figure n° 28 montre que durant le refroidissement le protoxyde de fer pénètre dans la zone de stabilité de la magnétite au-dessus de 900° dans un mélange gazeux de rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ supérieur à 4 qui est oxydant.

La température élevée ($t > 900^\circ$) et l'atmosphère gazeuse oxydante ($\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > 4$) sont

deux facteurs qui rendent très rapide la vitesse d'oxydation du protoxyde en magnétite.

De ce fait, le protoxyde s'oxyde partiellement durant son passage au-dessus de 900° à travers la zone de stabilité de la magnétite.

Il en résulte que le produit trempé ne constitue pas une monophase solide et contient une quantité de magnétite supérieure à 0,2 %.

Cette discussion est résumée dans la figure n° 28 où sont représentées les variations de la composition chimique de l'oxyde ferreux durant la trempe dans les deux cas :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} < 4 \quad \text{et} \quad \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} > 4.$$

CHAPITRE D

DISCUSSION DES RESULTATS

1) Position du domaine du protoxyde fer

La position du domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène a fait l'objet de plusieurs déterminations. Pfeil en 1931 [29], Jette et Foote en 1933 [14], Darken et Gurry (*) en 1945 [6], Benard (**) en 1949 [9].

La comparaison de nos résultats avec ceux des études antérieures indique les points suivants (fig 29) :

Nous retrouvons, aux erreurs d'expérience près, la limite côté fer indiquée par Jette et Foote et confirmée par Darken et Gurry (protoxyde le plus riche en fer Fe 0,946 O 1). Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux récents qui donnent des indications sur la position de cette limite à diverses températures. Cirilli et Brisi Fe 0,947 O 1 à 900° et 1 000° [30], Himmel, Mehl et Birchenall [28] Fe 0,940 O 1 à 983°, Blue et Claasen Fe 0,950 O 1 à 900° [31], Bistsianes et Joseph Fe 0,945 O 1 à 800° [32].

b) Par contre, la limite des protoxydes en équilibre avec la magnétite déterminée par Darken et Gurry est trop étendue du côté oxygène au-dessus de 900° par rapport à nos résultats obtenus par mesure de conductivité électrique.

Cette différence s'explique par la difficulté d'obtenir exempts de magnétite, à température ordinaire, les protoxydes riches en oxygène (chapitre A-I et C).

L'analyse chimique perturbée par la présence de magnétite indique une composition plus riche en oxygène que celle de l'oxyde existant à haute température. La quantité de magné-

tite contenue dans les protoxydes trempés dans les expériences de Darken et Gurry est d'autant plus importante que la conductivité thermique du mélange gazeux CO — CO₂ est plus faible que celle du mélange H₂ — H₂O.

Il résulte de cette confrontation que nous retrouvons sensiblement le domaine déterminé par Darken et Gurry, exception faite de la limite côté oxygène au-dessus de 900° qui ne dépasse pas la composition limite Fe 0,875 O 1 (% en fer = 75,30).

2) Existence de l'oxyde ferreux stoechiométrique

Les méthodes de préparation classique du protoxyde de fer ne conduisent jamais à la formule théorique.

Les expériences de préparation par voie gazeuse (chapitre A-I) et par voie solide (chapitre B-I) indiquent qu'en dessous de son point de fusion l'oxyde le plus riche en fer contient au maximum 76,70 % de fer (formule Fe 0,946 O 1).

De même, nous n'avons pu reproduire les expériences de Gunther et Rehaag [33] qui décrivent la préparation de l'oxyde théorique par décomposition thermique sous vide d'oxalate ferreux anhydre.

En fait, le produit de décomposition est un mélange de protoxyde de fer non stoechiométrique, de fer métallique et de carbone.

Le résultat de la préparation par voie solide de l'oxyde ferreux en équilibre avec le fer (chapitre B-I) constitue une démonstration de l'impossibilité de préparation de protoxydes contenant une quantité de fer supérieure à 76,70 % et par suite de l'oxyde théorique.

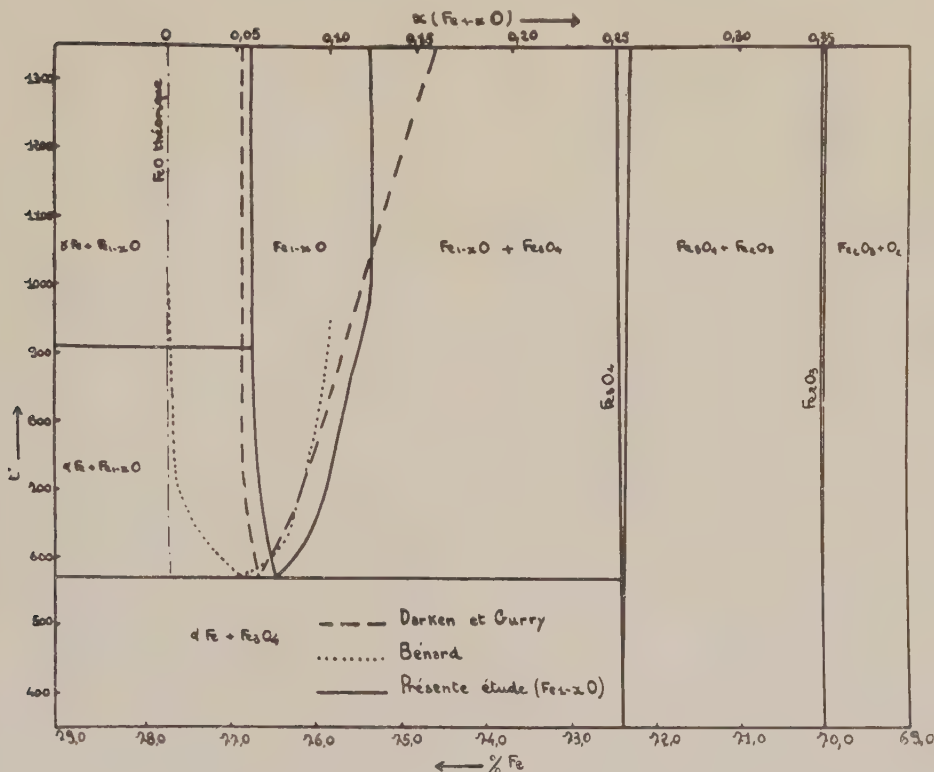
*
**

* Darken et Gurry déterminent les limites du domaine du protoxyde de fer par analyse chimique d'oxydes ferreux en équilibre entre 1 030° et 1 370° avec des mélanges CO — CO₂ de composition constante. La position du domaine entre 600° et 1 000° est calculée à partir des expériences de Jette et Foote [14] et Pfeil [29].

** Benard effectue l'analyse chimique de protoxydes de fer en équilibre entre 600° et 1 000° avec du fer ou de la magnétite après élimination des produits magnétiques par triage magnétique.

REMARQUE. — Cette étude du protoxyde de fer non stoechiométrique nous conduit par opposition à la conception de l'oxyde ferreux stoechiométrique.

Fig. 29. —Domaine de stabilité du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène (Résultats de Darken et Gurry et de Benard)



L'absence d'ions ferriques devrait se manifester :

1) Dans la dissolution dans les acides (absence d'ions Fe^{3+} en solution) ;

2) Dans une valeur très faible de la conductivité électrique. La conductivité électronique serait nulle.

La conductivité d'origine purement ionique est très faible.

Exemples :

à 1 000° : BeO 10^{-9} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$
 Al_2O_3 10^{-7} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$
 CaO 10^{-7} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$
 SiO_2 10^{-6} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$
 MgO 10^{-5} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ [34].

3) Dans la coloration, Pauling [35] indique que les composés contenant simultanément des ions d'un même métal à des valences différentes sont très foncés ou noirs (Fe_3O_4). Au contraire, les composés qui ne contiennent que des

ions de même valence sont de couleur claire ou blancs (MgO , SiO_2 , Al_2O_3 blancs, MnO vert, Fe_2O_3 rouge).

Cette théorie est confirmée par l'étude des variations de couleur de la solution solide (Mg , FeII) O qui peut être préparée exempte d'ions Fe^{3+} .

La couleur varie régulièrement du noir à l'ocre au fur et à mesure que la quantité d'ions Fe^{3+} diminue [36].

Le protoxyde de fer théorique devrait être soit ocre, soit blanc. Or, toutes les préparations décrites conduisent à des oxydes noirs.

D'autre part, s'il existait, le protoxyde de fer stoechiométrique aurait probablement un paramètre cristallin de l'ordre de 4,33 Å° (unités absolues) et une densité de 5,88 si l'extrapolation depuis le protoxyde de fer non stoechiométrique était légitime. Ces valeurs n'ont jamais été rencontrées expérimentalement.

La rapidité de l'oxydation du fer à haute température peut être considérée comme une conséquence de l'existence du protoxyde de fer non stoechiométrique.

De nombreux travaux ont montré que durant l'oxydation du fer au-dessus de 570°, il se forme successivement une couche de protoxyde de fer, de magnétite et d'oxyde ferrique [37] [38] [15].

L'oxyde ferreux constitue la plus grande partie de cette couche d'oxydes (90 à 98 % de l'épaisseur totale) [38].

Le protoxyde de fer de densité plus faible que celle du fer forme une couche compacte à la surface du métal. Davis, Simnad et Birchenall ont établi que l'oxydation progresse à travers la couche d'oxyde ferreux presque entièrement par diffusion des atomes de fer [38].

La loi de Fick indique que la valeur du courant de diffusion J des atomes de fer est donnée par la loi :

$$\overrightarrow{J} = -D \overrightarrow{\text{grad } C}$$

D = coefficient de diffusion,

C = concentration en fer,

J = courant de diffusion dans la direction opposée au gradient de concentration.

Il en résulte que J sera d'autant plus grand que D et $\text{grad } C$ seront plus élevés.

Mehl, Himmel et Birchenall ont établi que le coefficient de diffusion D des atomes de fer à travers la couche de protoxyde de formule $\text{Fe}_1 - x\text{O}$ à température constante est donnée par la loi :

$$D = A \times (A = \text{constante}) \quad [28]$$

d'où :

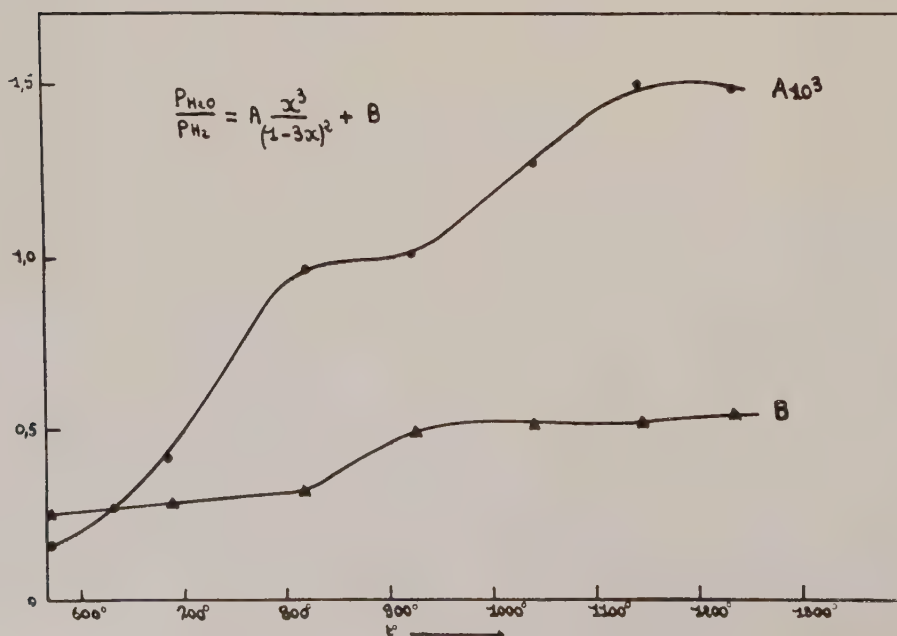
$$\overrightarrow{J} = -A \times \overrightarrow{\text{grad } C} = -A' \times \overrightarrow{\text{grad } x}$$

L'examen de cette formule montre que la valeur de J sera élevée dans toutes les couches de protoxyde de fer où x est différent de zéro.

L'existence d'une couche finie d'oxyde ferreux stoechiométrique au contact du fer aurait pour conséquence d'annuler $\overrightarrow{J}$. L'oxydation du fer deviendrait très lente.

Fig. 31. — Variation de A et B en fonction de la température

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = A \frac{x^3}{(1-3x)^2} + B$$



Au contraire, le fait que x varie entre 0,054 (côté fer) et 0,125 (côté magnétite) paraît en bon accord avec la facile oxydation du fer au-dessus de 570°.

..

3) Comparaison avec les études de thermodynamique statistique

Takeuchi et Igaki ont établi en 1952, au moyen de considérations statistiques et thermodynamiques que l'équation de la surface représentant le domaine du protoxyde de fer de formule $\text{Fe} 1 - x\text{O} 1$ est de la forme [10] :

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = A \frac{x^3}{(1 - 3x)^2} + B \text{ avec } A \text{ et } B$$

fonctions de la température.

Nous avons calculé les coefficients A et B au moyen de nos résultats expérimentaux (tableau n° 30, figure n° 31).

Fig. 30 -- Variation de A et B en fonction de la température.

$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = A \frac{x^3}{(1 - 3x)^2} + B$			
t	A		B
1 230	1,48	10 ³	0,55
1 140	1,50	10 ³	0,52
1 040	1,26	10 ³	0,50
916	1,0	10 ³	0,49
813	0,96	10 ³	0,31
692	0,40	10 ³	0,29
630	0,28	10 ³	0,27
570	0,15	10 ³	0,26
(par extrapolation)			

Fig. 32. — Comparaison des courbes isothermes expérimentales et des courbes isothermes calculées au moyen de A et B

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = A \frac{x^3}{(1 - 3x)^2} + B$$

$t = 1\,230^\circ$ $A = 1,4810^3$ $B = 0,55$	x	0,117	0,103	0,087	0,073	0,060	
	$\text{H}_2\text{O exp.}$	90,0	80,0	70,0	60,0	50,0	
	$\text{H}_2\text{O calc.}$	87,0	80,0	70,0	60,0	50,4	
$t = 1\,140^\circ$ $A = 1,5010^3$ $B = 0,50$	x	0,120	0,103	0,090	0,074	0,060	
	$\text{H}_2\text{O exp.}$	90,0	80,0	70,0	60,0	50,0	
	$\text{H}_2\text{O calc.}$	87,5	80,0	71,5	61,5	50,0	
$t = 1\,040^\circ$ $A = 1,2610^3$ $B = 0,50$	x	0,124	0,108	0,092	0,078	0,064	
	$\text{H}_2\text{O exp.}$	90,0	80,0	70,0	60,0	50,0	
	$\text{H}_2\text{O calc.}$	87,0	80,0	70,5	60,0	50,0	
$t = 916^\circ$ $A = 1,010^3$ $B = 0,49$	x		0,110	0,097	0,084	0,068	0,056
	$\text{H}_2\text{O exp.}$		80,0	70,0	60,0	50,0	40,0
	$\text{H}_2\text{O calc.}$		78,0	70,0	61,0	50,0	42,8
$t = 813$ $A = 0,9610^3$ $B = 0,31$	x			0,101	0,090	0,076	0,060
	$\text{H}_2\text{O exp.}$			70,0	60,0	50,0	40,0
	$\text{H}_2\text{O calc.}$			70,0	61,5	50,0	38,5

Les variations de A et B en fonction de la température présentent une anomalie entre 800° et 900° qui correspond au point d'inflexion de la courbe séparant les domaines du protoxyde et de la magnétite.

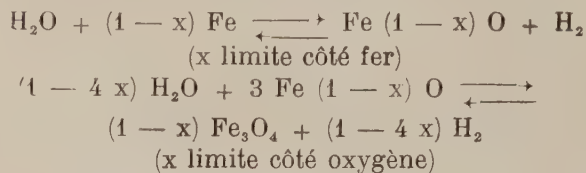
La comparaison des courbes isothermes expérimentales et théoriques (tableau n° 32) montre que l'équation :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = A \frac{x^3}{(1 - 3x)^2} + B$$

représente de façon assez satisfaisante le domaine du protoxyde de fer.

4) Modification des schémas des réactions d'équilibre des oxydes de fer

Les variations de composition chimique du protoxyde de fer sont représentées dans les réactions d'équilibre par les deux schémas :

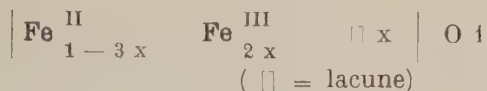


Les variations de x en fonction de la température sont indiquées graphiquement par les limites du domaine du protoxyde de fer de formule $Fe (1 - x) O$ 1 (fig 27).

CHAPITRE E

CONCLUSIONS

Le protoxyde de fer est une phase de composition chimique variable caractérisée par un déficit en fer. Sa formule la plus représentative :



correspond à la présence simultanée dans le réseau d'ions ferriques et de lacunes.

1) **Protoxyde de fer en équilibre avec un mélange gazeux $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$**

La composition chimique du protoxyde de fer dépend uniquement de la température et

du rapport $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$.

La surface d'équation :

$$f(\text{composition}, t, \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}) = 0$$

qui représente le domaine d'équilibre de l'oxyde ferreux a été déterminée expérimentalement.

2) **Protoxyde de fer préparé par voie solide**

Le mélange (oxyde de fer + fer en excès) porté sous vide scellé à température supérieure à 570° réagit en donnant à l'équilibre un mélange de fer et de protoxyde de composition limite côté fer. Cette réaction est la somme de 2 réactions d'importance sensiblement égale :

- réaction par voie solide,
- réaction par l'intermédiaire du véhicule gazeux constitué par les traces d'eau restant après dégazage.

Ces 2 réactions conduisent à la préparation du même composé : le protoxyde de fer en équilibre avec le fer à la température de préparation.

On supprime la réaction par l'intermédiaire de la phase gazeuse en piégeant les traces d'eau dans de l'air liquide.

La limite côté fer du protoxyde préparé par voie solide est identique à celle obtenue par l'intermédiaire d'une phase gazeuse.

Il est impossible de préparer un protoxyde de fer en équilibre avec le fer métal contenant un pourcentage en fer supérieur à 76,70 %



3) **Propriétés physiques**

Nous avons étudié les variations de la densité, du paramètre cristallin, de la conductivité électrique et du point de fusion en fonction de la composition chimique.

A température constante, la variation de la conductivité électrique du protoxyde de fer de formule $\text{Fe}_{1-x} \text{O}_1$ ou :



est donnée par la loi :

$$C = Kx \text{ (K fonction de la température).}$$

Le point de fusion varie très peu avec la composition.

4) **Position du domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène**

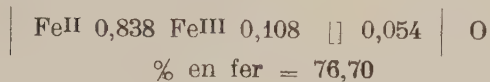
Les limites du domaine de l'oxyde ferreux dans l'échelle des concentrations ont été déterminées par 3 méthodes différentes :

- Préparation par l'intermédiaire d'un mélange gazeux $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$,
- Préparation par voie solide (limite côté fer),
- Mesures de conductivité électrique (détermination de la composition du protoxyde)

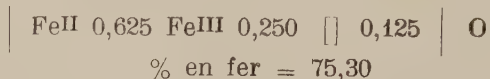
fer sans le sortir de son domaine d'équilibre).

Les 3 méthodes indiquent que le domaine de l'oxyde ferreux, au-dessous de son point de fusion, est compris entre les 2 limites :

côté fer Fe 0,946 O 1



côté oxygène Fe 0,875 O 1



En aucun cas, l'oxyde stoechiométrique (% en fer = 77,7) ne peut être préparé.

Le protoxyde de fer est une phase intermédiaire entre l'oxyde ferreux stoechiométrique qui n'existe pas et la magnétite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. CHAUDRON. — *Ann. Chim.* 16 — 221 (1921).
[2] E.D. EASTMAN. — *J.A.C.S.* 44 — 975 (1922).
[3] R. SCHENCK. — *Stahl Eisen*, 46 — 670 (1926).
[4] EMMET et SCHULTZ. — *J.A.C.S.* 52 — 4263 (1930).
[5] CHIPMAN et MARSHALL. — *J.A.C.S.* 62 — 290 (1940).
[6] L.S. DARKEN et R.W. GURRY. — *J.A.C.S.* 67 — 1398 (1945).
[7] H. FORESTIER. — *Ann. Chim.* 9 — 339 (1928).
[8] SCHENCK et DINGMANN. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 166 — 113 (1927).
[9] J. BENARD. — *Bull. Soc. Chim.* 16 — D 109 — (1949).
[10] S. TAKEUCHI et K. IGAKI. — *Science Repts Research Inst. Tohoku Univ. Ser. A* — 4 — 167 (1952).
[11] G. LAPLACE. — *Thèse.* — Nancy (1952).
[12] J. BENARD. — *Ann. Chim.* 12 — 5 (1939).
[13] *Industrial and Ingenneering Chemistry* 33 — n° 1 — 26 (1941).
[14] E.R. JETTE et FOOTE. — *J. Chem. Phys.* 1 — 29 (1933).
[15] R. COLLONGUES. — *Thèse.* — Paris (1954).
[16] R.W. WYCKOFF et E.D. CRITTENDEN. — *J.A.C.S.* 47 — 2876 (1925).
[17] J. BENARD. — *C. R.* 205 — 912 (1937).
[18] B. WILLIS et H.P. ROOKSBY. — *Acta Cryst.* 6 — 827 (1953).
[19] J. BENARD. — *Acta Cryst.* 7 — 214 (1954).
[20] A. L. G. REES. *Chemistry of the solid defect state.* — *Methuen* London (1954).
[21] C. WAGNER et E. KOCH. — *Z. Physik Chem. B.* 32 — 439 (1946).
[22] J.W. TOMLINSON et H. INOUE. — *J. Chem. Phys.* 20 — 193 (1952).
[23] H. GROEBLER et P. OBERHOFFER. — *Stahl Eisen* 47 — 1987 (1927).
[24] D. HANSON. — *J. Iron Inst.* 110 — 101 — (1924).
[25] V. CIRILLI. — *Gazz. Chim. Ital.* 75 — 242 (1945).
[26] G. CHAUDRON et J. BENARD. — *Coll. Int. Réact. état solide.* — 88 (1948).
[27] J. BENARD. — *Coll. Int. Réact. état solide.* — 80 (1948).
[28] L. HIMMEL, R.F. MEHL et C.E. BIRCHENALL. — *J. Metal* 5 — 827 (1953).
[29] L.B. PFEIL. — *J. Iron Steel Inst.* 123 — 237 (1931).
[30] V. CIRILLI et C. BRISI. — *Ann. Chim. (Roma)* 41 — 508 (1951).
[31] R.W. BLUE et H.H. CLAASEN. — *J.A.C.S.* — 71 — 3839 (1949).
[32] G. BITSIANES et JOSEPH. — *J. Metals* — 6 — 150 (1954).
[33] GUNTHER et REHAAG. — *Z. Anorg. Chem.* 243 — 60 (1939).
[34] O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS. — *Oxidation of Metals and Alloys* London (1953) page 151.
[35] L. PAULING. — *General Chemistry* (1947) page 457.
[36] J. AUBRY et GLEITZER (travail en cours).
[37] J. PAIDASSI. — *J. Metals* 4 — 536 (1952).
[38] M.H. DAVIES, M.T. SIMNAD et C.E. BIRCHENALL. — *J. Metals* 4 — 147 (1952).
-

PARTIE II

DOSAGE DU FER SOUS SES 3 ETATS

(Fe° — Fe²⁺ — Fe³⁺)

APPLICATION A L'ANALYSE COMPLETE
DE L'EPONGE DE FER
ET A LA DETERMINATION
DU FER METAL DANS LES LAITIERS

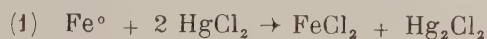
1) Critique des méthodes antérieures

La détermination quantitative du fer métal et des oxydes ferreux et ferriques permet d'étudier l'évolution d'oxydes purs ou de minerais au cours d'une réduction progressive.

Plusieurs méthodes d'analyses ont été proposées, mais aucune ne donne totale satisfaction [1] [2] [3].

a) Méthode au chlorure mercurique (la plus utilisée).

L'échantillon est traité par une solution chaude de HgCl₂. Le fer métal est dissous suivant les réactions électro-chimiques.



L'analyse se limite à la détermination du fer métal, car le mercure et le calomel résultant des réactions de déplacement (1) et (2) ne peuvent être enlevés sans altération des oxydes de fer.

L'attaque complète des grains de fer est difficile à réaliser par suite de la formation d'une couche protectrice de mercure et de calomel.

La méthode est inapplicable au cas d'échantillons contenant des bases alcalinoterreuses qui réagissent sur les sels ferreux libérés.

b) Méthode au sulfate de cuivre (ou au chlorure de cuivre et de potassium, Cl₂Cu, KCl).

L'échantillon est traité par une solution chaude de SO₄Cu ou de Cl₂Cu, KCl. Le fer métal est dissous suivant la réaction électro-chimique :



Le dosage se réduit à la détermination du fer métal, car le cuivre ne peut être éliminé sans altérer les oxydes. Les bases alcalino-terreuses jouent le même rôle perturbateur que dans la méthode au bichlorure de mercure. Les oxydes de fer sont partiellement attaqués par la solution de sulfate de cuivre.

c) Méthode par dégagement d'hydrogène.

La quantité de fer métal est déterminée d'après le volume d'hydrogène dégagé par attaque par un acide.

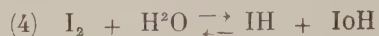
La méthode donne de mauvais résultats par suite d'une perte importante de l'hydrogène par réduction des ions Fe³⁺ passés en solution par attaque des oxydes de fer.

La présence de sulfures et de carbonates est une cause d'erreur.

d) Méthode à l'iode

L'échantillon est attaqué par une solution aqueuse d'iode dans de l'iodure de potassium.

Par suite de l'équilibre :



l'attaque du fer métal par la solution d'iode s'accompagne d'une réaction acide et les oxydes de fer sont partiellement attaqués.

e) Méthode au brome.

Le produit est attaqué à 80°, soit par de l'eau de brome, soit par une solution de brome et de bromure de potassium.

Le fer métal est dissous suivant la réaction :



Afin d'éviter une hydrolyse du fer ferrique passé en solution, la solution d'attaque doit conserver un pH inférieur à 2. Les oxydes de fer sont alors partiellement attaqués.

L'hydrolyse du fer ferrique est facilitée par la présence de bases alcalino-terreuses.

f) Méthode aux hlogènes (brome, iode) en milieu non aqueux.

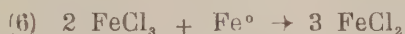
On évite l'attaque acide des oxydes de fer et l'influence perturbatrice des bases alcalino-terreuses par l'emploi de solutions non aqueuses de brome ou d'iode (méthanol anhydre).

La dissolution du fer métal est lente et la méthode donne des résultats trop faibles en fer métallique.

g) Méthode au chlorure ferrique.

L'échantillon est attaqué par une solution aqueuse de FeCl_3 .

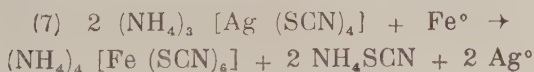
Le fer métal se dissout suivant la réaction :



La solution de FeCl_3 doit conserver un pH inférieur à 2 pour éviter une hydrolyse des ions ferriques. Les oxydes de fer sont partiellement attaqués. Les bases alcalino-terreuses réagissent sur les sels ferreux libérés.

2) Principe de la méthode à l'argento-sulfocyanure d'ammonium

La méthode préconisée utilise le déplacement électro-chimique du fer métal par une solution du complexe argento-sulfocyanure d'ammonium, préparée en dissolvant du sulfocyanure d'argent dans une solution de sulfocyanure d'ammonium :



Le milieu est très conducteur : la solution utilisée est mille fois plus conductrice qu'une solution saturée de chlorure mercurique. La pile Ag-Fe a un débit intense et l'on peut craindre une réduction du sulfocyanure en sulfure ; cette réduction est évitée en abaissant le pH à 4,5 par un tampon acide acétique-acétate de soude.

La vitesse d'attaque du fer est considérablement augmentée par l'addition de chlorure d'ammonium, sel augmentant la conductivité du milieu et très efficace comme agent de corrosion du fer métal (5). L'attaque s'effectue à froid.

Le fer solubilisé en complexe ferro-sulfocyanure d'ammonium forme une solution stable en présence de l'oxygène de l'air grâce à la présence d'argent réduit : ceci permet de prolonger les attaques sans crainte d'oxydation.

La solution d'attaque à pH 4,5 n'a pas d'action dissolvante ou réductrice sur les diverses variétés d'oxydes de fer, comme le montrent les essais cités plus loin.

Après séparation par filtration des oxydes et de l'argent réduit, le sel ferreux est déplacé du complexe ferro-sulfocyanure par une solution de nitrate mercurique : cette solution précipite la totalité des ions sulfocyanure sous forme de sels insolubles d'argent et de mercure (4) et les ions ferreux sont titrés par une solution de sel cérique en employant un indicateur, l'orthophénanthroline ferreuse.

Le résidu d'oxyde de fer, mélangé d'argent, est traité à 80° par une solution de brome, de bromure de potassium et d'acétate de soude. Cette solution, à cette température, n'a pas d'action sur les oxydes de fer et élimine totalement l'argent réduit sous forme d'argento-bromure de potassium soluble à chaud et stable en présence d'un excès de bromure de potassium.

Une attaque chlorhydrique à l'abri de l'air solubilise les oxydes : un dosage des ions ferreux et ferriques permet le calcul du rapport

O

Fe

3) Vérification expérimentale de la méthode

a) *Echantillons*. — Fer métal : On a utilisé de la poudre de fer ex-carbonyl et du fil de fer, type fil de clavecin de diamètre 0,4 mm et 0,57 mm.

Oxyde ferrique : L'oxyde ferrique a été préparé par calcination à l'air d'oxalate ferreux fait lui-même à partir de réactifs recristallisés. Cet oxyde correspond à sa composition théorique Fe_2O_3 .

Oxyde ferreux : L'oxyde ferreux a été préparé par action au-dessus de 570° d'un mélange hydrogène-vapeur d'eau de composition constante sur du fer ou de l'oxyde ferrique.

Cet oxyde est caractérisé par le rapport $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

qui varie entre 1,13 et 1,40 (formules $\text{Fe}_0,946 \text{O}_1$ et $\text{Fe}_0,875 \text{O}_1$).

Oxyde salin ou magnétique : L'oxyde salin a été préparé dans son domaine de stabilité (diagramme de G. Chaudron) comme l'oxyde ferreux.

La composition chimique diffère peu de la composition théorique :

$$\frac{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 3,1 \text{ (formule Fe 2,99 O 4)}$$

En raison de l'existence possible des trois variétés d'oxydes et des écarts considérables avec les formules stoechiométriques de l'oxyde ferreux, il est illusoire de présenter l'analyse des oxydes sous forme d'oxydes ferreux et ferriques. La représentation des résultats d'ana-

lyses par le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ ou le rapport :

$$R = \frac{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$$

se rapproche plus de la réalité.

b) *Vérification de la dissolution sélective du fer métal.* — L'attaque sélective du fer métal par la solution d'argento-sulfocyanure d'ammonium est faite à froid dans une fiole conique ou dans un bécher posé sur un agitateur magnétique. L'agitation continue est nécessaire, l'argent déplacé se détache sous l'action de l'agitation intense et la surface du fer métal peut réagir.

L'attaque du fer est totale :

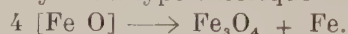
mg de fer	Durée d'attaque	Fer non solubilisé (par titrage du résidu) en mg	% attaque
150 fer ex carbo-nyle	30 minutes	0,2	99,9
177 fil $\phi = 0,57$ mm	30 minutes	0,3	99,8
180 fil $\phi = 0,57$ mm	30 minutes	0,1	99,9

Le fer passé en solution est retrouvé dans le titrage :

mg de fer	Durée d'attaque	Fer dosé en en mg
186 fil ϕ 0,57 mm	30 minutes	187
160 — —	30 minutes	160
177 — —	45 minutes	176,5

Les diverses variétés d'oxydes ne sont pas altérées dans les conditions d'attaque. Le pH de la solution 4,5 — 4,6 au départ varie de 0,1 au maximum.

Remarque : Le fer passé en solution à partir de l'oxyde ferreux peut correspondre à des traces de fer provenant de la décomposition du protoxyde du type théorique



Ces essais montrent donc une dissolution sélective totale du fer métal sans attaque des oxydes.

c) *Elimination de l'argent.* — On vérifie d'autre part que l'élimination de l'argent par

mg d'oxydes	Durée d'attaque	mg de fer dans le filtrat	% d'oxydes attaqués
200 oxyde ferreux			
$\frac{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 1,316$; Fe 0,893 O1	30 minutes	0,4	0,2
280 oxyde ferreux			
$\frac{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 1,360$; Fe 0,833 O1	150 minutes	0,6	0,2
200 oxyde ferrique	30 minutes	0,1	0,05
200 Fe_3O_4	30 minutes	0,1	0,05

une solution de brome, de bromure de potassium et d'acétate de soude à 80° ne modifie pas les oxydes contenant du fer ferreux et il ne passe pas de fer en solution.

mg d'oxyde	Durée de traitement	Composition avant	Composition après
280 oxyde ferreux	30 minutes	R = 1,352	R = 1,350
200 magnétite	30 minutes	R = 3,1	R = 3,1

Les paramètres cristallins ne sont pas modifiés.

$$\text{oxyde ferreux} \frac{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 1,13$$

Fe 0.946 O₁

a = 4.310 Å° (unités absolues) avant et après attaque.

L'argent spongieux se dissout totalement dans le mélange Br₂—BrK à 80° et l'attaque chlorhydrique des oxydes peut se faire sans réduction par du métal non éliminé.

d) Etude de l'influence des produits basiques.

— Les produits industriels (éponge de fer ou laitiers contenant des inclusions de métal) renferment souvent des quantités importantes de produits basiques qui risquent de gêner la mise en solution des ions ferreux. La présence d'un tampon acide acétique acétate de soude dans le réactif argento-sulfocyanure, évite une élévation trop grande du pH.

On a ajouté des quantités croissantes de magnésie à un échantillon de 200 mg de fer métal et l'attaque a été conduite dans les mêmes conditions. On constate que le dosage fournit le chiffre exact de fer métal jusqu'à l'addition d'un poids de 10 mg de magnésie : le pH final est alors de 6.

Si la quantité de corps basique dépasse cette proportion, il suffit d'augmenter la proportion d'acide acétique dans le tampon pour maintenir le pH final au-dessous de 6.

4) Application à l'analyse complète de l'éponge de fer

L'étude précédente montre que le dosage s'applique à l'éponge de fer, produit de réduction

directe des minerais qui contient à côté du fer métal, des oxydes incomplètement réduits, de la chaux, de la magnésie, de la silice, etc...

a) Dosage du fer métal.

Réactifs : — solution A $\left\{ \begin{array}{l} 120 \text{ g NH}_4 \text{ SCN} \\ 40 \text{ g Ag SCN} \\ 40 \text{ g NH}_4 \text{ Cl} \\ 8 \text{ g HCH}_3 \text{ COO} \\ 8 \text{ g NaCH}_3 \text{ COO} \end{array} \right.$
(pour un litre)
* (pH = 4,6)

— solution de NH₄ SCN 50 g/litre

— solution de Hg (NO₃)₂ 250 g/litre (acidifiée par quelques cc de HCH₃ COO).

— solution de Fe³ (SO₄)₃ 10 g/litre
exemple de Fe²⁺ acidifiée par SO₄H₂ 1/9.

— solution titrée de (NH₄)₂ Ce (NO₃)₆ N/50.

— indicateur ortho - phénanthroline ferreuse (0,025 M).

— H₂ SO₄ 1/9.

REMARQUE : La solution A se fait par dissolution de ses constituants dans l'eau. Une trace de sulfure dans le sulfocyanure peut y donner une suspension noire, dans ce cas filtrer. Elle doit être conservée à l'abri de la lumière.

MODE OPÉRATOIRE : Peser une prise d'essai contenant moins de 200 mg de fer métal, verser dans une fiole conique ou dans un bécher posé sur un agitateur magnétique.

Verser 50 cc de la solution A - Agiter à froid.

La durée d'attaque est fonction de la granulométrie de l'échantillon

grain < 1/10 mm 15 minutes

1/10 mm < grain < 1 mm.... 30 à 60 min.

grain > 1 mm 60 minutes

L'attaque devient plus longue dans le cas de grains de fer métal recouverts d'une couche d'oxyde.

Lorsque l'attaque est terminée, filtrer sur creuset filtrant porosité 3. Laver d'abord avec la solution de NH₄ SCN, puis à l'eau en évitant la précipitation de AgSCN. Faire passer le filtrat dans un flacon jaugé de 100 cc.

* La quantité d'acide acétique peut être modifiée au gré de l'utilisateur. Si on désire obtenir une solution de pH égal à 5, employer seulement 3 g d'acide acétique.

Prélever 10 cc de la solution, acidifier par quelques gouttes de H_2SO_4 1/9. Ajouter une goutte de solution de $Fe_2(SO_4)_3$.

Ajouter à la burette la solution de $Hg(NO_3)_2$ jusqu'à disparition totale de la teinte rouge et verser 1 cm^3 en plus.

Diluer à 100 cc. laisser reposer le précipité deux minutes, filtrer sur creuset filtrant porosité 3, laver avec 100 cc. d'eau. Ajouter dans la fiole à filtrer 20 cc. H_2SO_4 1/9 deux gouttes d'ortho-phénanthroline ferreuse et titrer par la solution de sel cérrique jusqu'à disparition de la coloration rose.

REMARQUE : Le titrage fait par le sel cérrique peut être remplacé par un titrage des ions Fe^{++} par le bichromate en présence de diphénylamine-sulfonate de soude, mais en raison de la présence d'ions NO_3 — le virage est difficile à observer. (Diluer la solution contenant les ions Fe^{++} à 500 cc. après filtration des sulfocyanures insolubles).

b) *Elimination de l'argent et dosage des oxydes.*

— solution B $\left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ cc. de brome.} \\ 500 \text{ g K Br} \\ 50 \text{ g Na CH}_3 \text{ COO} \end{array} \right.$

— solution de K Br 300 g/litre

— HCl 1/1

MODE OPÉRATOIRE : Le résidu d'oxydes et d'argent venant du dosage du fer métal est contenu dans un creuset filtrant.

Placer ce creuset dans un bécber et ajouter 100 cc. de solution B. Maintenir à 80° pendant 30 minutes, puis chasser le brome de l'ébullition. Retirer le creuset et filtrer la solution chaude sur ce creuset.

Laver le creuset avec la solution K Br chaude, puis laver à l'eau jusqu'à élimination totale des bromures.

Le résidu d'oxydes débarrassé d'argent est dissous par HCl 1/1 sous atmosphère inerte. Le liquide d'attaque est dilué à 100 cc. dans une fiole jaugée et on termine par un titrage des ions Fe^{++} et Fe^{3+} ou par tirage des ions Fe^{++} et du fer total.

On en déduit le rapport :



ou le rapport :



— des oxydes.



5) Application à la détermination du fer métal dans les laitiers

La méthode précédente s'applique à la détermination du fer métal dans les laitiers fortement basiques.

L'attaque du fer métal dans les laitiers est sélective ainsi que le montre le tableau de solubilité.

Nous avons déterminé la quantité de fer passé en solution après une attaque d'une heure à froid par la solution d'argento-sulfocyanure d'ammonium, des composés du fer contenus dans les laitiers (oxydes, hercynite, fayalite, ferrites mono et dicalcique, ferrite de magnésium).

L'attaque des produits purs est toujours inférieure à 0.2 %.

Ce résultat est confirmé par l'étude de la solubilité dans les mêmes conditions de laitiers exempts de fer, préparés artificiellement, en équilibre à 1 000° avec un mélange gazeux

$H_2 - H_2O$ de rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 0,9$ et ramenés

à température ordinaire par une trempe rapide (préparation analogue à celle du protoxyde de fer).

La quantité de fer passée en solution est toujours inférieure à 0.3 %.

Les sulfures alcalino-terreux et les composés fluorés ne gênent pas.

MODE OPÉRATOIRE : Prendre une prise d'essai contenant moins de 100 mg de chaux ou de magnésie et suivre le mode opératoire décrit pour l'éponge de fer.

6) Cas particuliers

a) Mélange de fer métal et de solutions solides ($MnII$), (FeI) O et (Mg , $FeII$) O .

TABLEAU DE SOLUBILITE DANS LE REACTIF

La solubilité est exprimée par la quantité de fer passé en solution après une attaque d'une heure, à froid par la solution d'argento-sulfocyanure d'ammonium.

I. — Corps purs

Composés							
Fe_2O_3	Fe_3O_4	$\text{Fe} (1-x) \text{O}_1$	$\text{SiO}_2, 2 \text{FeO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}$
Attaque							
< 0,1 %	< 0,1 %	< 0,2 %	< 0,2 %	< 0,2 %	< 0,1 %	< 0,2 %	< 0,1 %

II. — Laitiers synthétiques exempts de fer métal

Composition du mélange de départ	N° 1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	50	30	30	50	45	45	45	45	40
Fe_2O_3	30	50	50	30	30	30	30	30	30
SiO_2	20	15	10	5	12	10	15	10	10
MgO		5	10	15	5	10	5	7	7
MnO						5	5	5	5
Al_2O_3									5
F_2Ca									3
$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$					3			5	3
Fe^{2+}									
dans le laitier obtenu	2,2	2,0	2,4	1,3	2,0	1,1	1,1	1,4	1,5
Attaque	< 0,3 %	< 0,3 %	< 0,2 %	< 0,2 %	< 0,3 %	< 0,2 %	< 0,2 %	< 0,2 %	< 0,2 %
Laitier n° 8 + 3 % SCa Attaque < 0,2 %									
Laitier n° 9 + 3 % SCa Attaque < 0,2 %									

III. — Solutions solides

$(\text{FeII}, \text{Mg})\text{O}$	Attaque % 0,3 <	si	$\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}}$	en poids < 0,3
$(\text{FeII}, \text{MnII})\text{O}$	Attaque % 0,3 <	si	$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$	en poids < 0,5

L'étude de la solubilité des solutions solides (Mg, FeII)O et (MnII, FeII)O montre que la méthode de dosage du fer métal n'est valable que si

$$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{FeII}} \right) \text{ en poids } < 0,3$$

et si

$$\left(\frac{\text{MnII}}{\text{FeII}} \right) \text{ en poids } < 0,5$$

Les solutions solides (Mg, Fe II)O et (MnII, Fe II)O contenues dans les produits industriels (agglomérés et laitiers) ont une teneur élevée en fer

$$\left[\frac{\text{Mg}}{\text{FeII}} < 0,3 \text{ et } \frac{\text{MnII}}{\text{FeII}} < 0,5 \right]$$

(laitiers synthétiques n° 3, 4, 6).

Il en résulte que cette limitation du domaine d'application du dosage n'a qu'une portée pratique restreinte.

b) Présence de cuivre et d'oxydes de cuivre.

La solution d'attaque ne doit pas contenir d'ions NH_4^+ afin d'assurer une précipitation complète du sulfocyanure cuivreux lors de l'élimination des ions sulfocyanures.

Prendre une solution d'attaque ainsi composée :

Pour un litre :

K SCN	150 g
Ag SCN	40 g
K Cl	40 g

K CH_3COO	8 g
H CH_3COO	8 g

On ne peut d'autre part employer une solution de sulfate ferrique comme indicateur de la disparition des ions SCN^- par suite de la réduction des ions ferriques par le sulfocyanure cuivreux.

On s'assure de la disparition complète des ions SCN^- par détection des ions Hg^{++} par réaction à la touche sur un papier imbibé d'une solution de diphénylcarbazide.

La disparition des ions SCN^- est totale quand obtient une tache bleue.

c) Comportement de la cémentite. — L'expérience montre que la cémentite est attaquée par la solution d'argento-sulfocyanure d'ammonium comme le fer métallique.

Cette dissolution s'explique par la faible différence de potentiel d'oxydo-réduction qui existe entre le fer métal et la cémentite (6).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Bureau of Mines. — *Report of investigations* 3824 — US (1945).
- (2) H. ULRICH. — *Archiv. für Eisenhütt.* — 20. — 287 (1949).
- (3) N. I. STOENIL. — *Zavods. Lab.* — 8 — 391 (1939).
- (4) BURRIEL et CONDE (*Anales real. Soc. esp. fis. y quin.*). B. 44 — 95 (1948).
- (5) H. H. UHLIG. — *Corrosion Handbook* (J. Wiley) 131 (1948).
- (6) DIEBOLD. — *Thèse.* — Nancy (1937).

DEUXIEME THESE

**Propositions données par la Faculté
Ferrites de la famille des spinelles**

Vu et permis d'imprimer
Nancy, le 15 juin 1955

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université
MAYER

Vu :
Nancy, le 14 juin 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences
URION

